Zur Constitution

des

Chinophtalons und Chinophtalins.

(Preisgekrönt.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Otto Lange

aus **Prag.**

ACAD. LOCI BAT. FURL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1900.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0042

Einleitung.

Das Chinophtalon oder Chinolingelb wurde zum ersten Male von Traub[1]) dargestellt durch Condensation von Steinkohlentheerchinolin mit Phtalsäureanhydrid unter Zuhilfenahme von Chlorzink. Er gab dem Producte den Namen „Chinophtalon" und es erwies sich im Weiteren identisch mit dem Chinolingelb von Jacobsen und Reimer.[2]) In der citirten Abhandlung versuchen beide Forscher auch schon die Constitution dieses Productes aufzuklären und wurde von ihnen zunächst angenommen, dass zwei Kernwasserstoffe des Pyridinkernes mit dem Phtalsäureanhydrid in Reaction träten. Nachdem bald darauf Wallach und Wüsten[3]) Anilin, Milchsäure und Benzaldehyd zu Benzilidenchinaldin condensirt hatten, erschien eine weitere Abhandlung von Jacobsen und Reimer[4]) in welcher dieselben aus dem Nichtreagiren von reinem Pyridin und Chinolin, ferner aus der Oxydirbarkeit des

---

[1]) B. 16, 297.
[2]) B. 16, 1082.
[3]) B. 16, 2007.
[4]) B. 16, 2602.

Chinophtalons zur Chinolinsäure von Doebner und von Miller[1]) den Schluss ziehen, dass die Phtalonbildung auf Wasseraustritt zwischen dem Methyl des Chinaldins einerseits, und einem Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids andrerseits beruhe, und erbringen sodann weitere Beweise für diese Ansicht, durch die Bildung des Pyrophtalons aus Picolin und des Benzilidenchinaldins. Gleichzeitig stellten sie fest, dass im Benzolkern eines Chinolins befindliche Methyle sich ganz anders verhalten, als solche des Pyridinkernes, indem sie nämlich nicht wie diese mit Phtalsäureanhydrid reagiren.

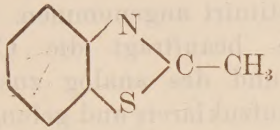
Die von genannten Autoren bei Chinaldin, im Benzolkern methylirtem Chinaldin und Picolin festgestellte Phtalonbildung fand fernerhin Anwendung durch Königs und seine Schüler[2]) beim Py-3-Phenylchinaldin und durch andere Autoren wie z. B. C. Beyer beim α,γ-Dimethylchinolin,[3]) Panajotow beim o,p-Dimethylchinaldin,[4]) Pfitzner bei der α-Methylcinchoninsäure[5]) etc.

Auch andere Ringsysteme mit Methylgruppen reagiren mit Phtalsäureanhydrid. So erhielten Gabriel und Eschenbach aus Methylphtalazin,[6]) E. Fischer aus α-Methylindol[7]) und Ciamician und Dennstedt aus Pyrrol und Phtalsäureanhydrid[8]) phtalonartige Condensationsproducte. Es scheinen sonach stickstoffhaltige, Methylgruppen tragende, Ringe im weiteren Umfange die Phtalonreaction zu

---

[1]) B. 16, 2472.
[2]) B. 18, 2407 und B. 19, 2428.
[3]) Journ. f. prakt Chem. 33, 407.
[4]) B. 28, 1511.
[5]) Journ. f prakt. Chem. 56, 407.
[6]) B. 30, 3034.
[7]) Annalen 242, 372.
[8]) B. 17, 2955.

zeigen. So hat Jacobson nachgewiesen, dass das Aethenylamidophenylmercaptan [1])



sich gegen Phtalsäureanhydrid und Chlorzink ganz wie Chinaldin verhält.

Auch Imidazole reagieren nach Bamberger und Berlé,[2]) welche α-m-Dimethylbenzimidazol mit Phtalsäureanhydrid condensierten und dürfte hauptsächlich in α-Stellung zu einem Stickstoffatom befindliches Methyl die Phtalonbildung begünstigen.

Die Reaktion der Phtalonbildung erscheint analog jener, welche sich bei Einwirkung von Aldehyden auf methylhaltige Körper vollzieht. Solche Condensationen wurden ausgeführt von Wallach und Wüsten,[3]) auch Jacobsen und Reimer[4]) mit Chinaldin und Benzaldehyd zu Benzilidenchinaldin, ferner von v. Miller und Spady mit Chinaldin und Chloral zu Chloralchinaldin.[5]) Analog zusammengesetzte Producte ergaben die Condensationen von Formaldehyd und Chinaldin[6]) wie auch von m- und p-Nitrobenzaldehyd mit demselben.[7]) Bis jetzt haben nur Jacobsen und Reimer einige Aufklärung über die Constitution des Chinophtalons gebracht, ohne die Frage berührt zu haben, welches Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids in Reaction trete; dieselbe war bis heute

---

[1]) B. 21, 2629.
[2]) Annalen 273, 315.
[3]) B. 16, 2007.
[4]) B. 16, 2472.
[5]) B. 18, 3402.
[6]) B. 27, 2689 Methner, auch B. 32, 223 Königs.
[7]) B. 22, 285 Bulach.
B. 23, 3644 Wartanian.

noch nicht gelöst und werden seither Phtalone von einigen Autoren ohne weitere Begründung als unsymetrisch constituirt angenommen.

Ich wurde beauftragt die Constitution des Chinophtalons und des analog zusammengesetzten Chinophtalins aufzuklären und gelang es mir die im Folgenden zusammengefassten Resultate zu erlangen.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in folgende Hauptabschnitte:

I. Darstellung und Eigenschaften des Chinophtalons und Ermittlung seiner Constitution.

II. Darstellung und Eigenschaften der beiden Chinophtaline und Ermittlung der Constitution beider; Schlüsse auf die Constitution des Phtalimids und Phtalanils.

III. Anhang: Condensation von Succinimid und Chinaldin.

I.

Darstellung und Eigenschaften des Chinophtalons und Ermittlung seiner Constitution.

Moleculare Mengen Chinaldin und Phtalsäureanhydrid (je 100 gr) wurden mit 100 gr frisch geschmolzenem Chlorzink 5 bis 6 Stunden auf 200° erhitzt. Die Angaben der Literatur verlangen 250°, doch ist die Ausbeute bei 200° dieselbe und ist das Product auch bedeutend reiner. Die dunkle Schmelze wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, vortheilhaft unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade; beim Eingiessen der blutrothen Lösung in ca. das 30fache Volum Wasser, schied sich sofort das Condensationsproduct aus. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wurde es aus Eisessig und sodann aus Alkohol umkrystallisirt.

Schon Jacobsen und Reimer betonen die Nothwendigkeit der Anwendung reinster Ausgangsmaterialien; ich erhielt thatsächlich bei Verwendung einer Sorte technischen Chinaldins ein dem wirklichen sehr ähnliches Phtalon, welches trotz vielfach ausgeführter Reinigungsversuche den Schmelzpunkt 216° behielt (gegen 234°) und welches in verfilzten gebogenen Nadeln krystallisirte, während das reine Chinophtalon sternförmig gruppirte Nadeln zeigt. Ebenso war das käufliche: „Chinolingelb spritlöslich" für meine Zwecke nicht verwendbar. Es zeigt nach der Reinigung den Schmelzpunkt 185°.

Diese Darstellung des Chinophtalons ist umständlich und wurde daher nach einer anderen gesucht, und zwar auf Grund der Thatsache, dass die Fluoresceïnbildung ohne Chlorzinkzusatz, also ohne Anwendung eines Condensationsmittels vor sich geht:

Molekulare Mengen der Componenten wurden zu diesem Zwecke ohne Condensationsmittel bis zum Sieden des Chinaldins erhitzt. Nach Beendigung der Reaction (d. i. beim Aufhören des Wasseraustrittes) wurde mit Wasserdampf das unveränderte Chinaldin übergetrieben, wobei sich schon während dieser Operation im Kolben gelbe Flocken von Chinophtalon abschieden; so gewonnen entsteht es fast quantitativ und im Zustande grosser Reinheit, ausserdem ist die ganze Operation in ca. $^3/_4$ Stunden beendet. Nachträglich erst brachte ich in Erfahrung, dass diese Methode der Darstellung bereits Eingang in die Technik gefunden habe.

Das reine Chinophtalon schmilzt bei 234° und krystallisirt in langen, seideglänzenden, goldgelben Nadeln.[1]) Es löst sich vollkommen in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit blutrother Farbe, welche auf Zusatz weniger Tropfen rauchender Salpetersäure sofort verschwindet, wenig in reiner concentrirter Salzsäure, leicht dagegen in kochendem Eisessig, mit welchem es übersättigte Lösungen bildet, in kochendem Amylalkohol und Chloroform. Es löst sich auch in 50 % Essigsäure, ist jedoch in Alkohol und Benzol schwer, fast gar nicht löslich in anderen niedrig siedenden, organischen Lösungsmitteln. Kochendes Wasser wird nur gelblich gefärbt. Es sublimirt in hellgelben verfilzten Nädelchen: eine charakteristische Reaction aller Phtalone. Eine in Eisessig

[1]) Ueber eine andere Krystallform des Chinophtalons wird beim Chinophtalin berichtet werden.

ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung (Siedemethode nach Beckmann) ergab von 0,1683 gr Substanz eine Erhöhung des Siedepunktes um 0,19°.

Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$: 273.
Gefunden : 279.

Das Chinophtalon ist demnach monomolekular.

Es ist schwach basisch und bildet nur mit concentrirten Säuren Salze, welche roth gefärbt sind und durch Wasser zerlegt werden; beim Stehen in concentrirt schwefelsaurer Lösung bildet sich nach einigen Tagen eine rothe Krystalldecke; beim Versuch dieses Salz zu fassen, wird es zu Chinophtalon, in welches es schon durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure übergeht.

Aetzenden Alkalien gegenüber zeigt das Chinophtalon schwach saueren Charakter; so bildet es mit Natronlauge ein roth gefärbtes, höchst unbeständiges Natronsalz.

Darstellung des Natriumsalzes.

1 gr Chinophtalon wurde mit der für 1 Natrium berechneten Menge 10 % Natronlauge angerieben, und der feurig rothe Brei in viel siedendem, absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Filtriren fiel beim Erkalten ein rothes Krystallpulver aus, unter dem Microscop sternförmig gruppirte Nädelchen darstellend, welche bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse:

0,1261 gr Natriumsalz gaben 0,0596 gr Na_2SO_4
Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Na$: 7,45 gr Na
Gefunden : 7,6 gr Na.

Dieses Salz geht schon beim Aufbewahren nach einigen Tagen in eine gelbe Modification über und

regenerirt mit Wasser, schneller noch mit verdünnten Säuren das Chinophtalon.

Diese Salzbildung mit Alkalien ist geradezu eine Reaction auf Chinophtalon und finden sich bezügliche Bemerkungen schon in der Patentliteratur[1]) vor, ebenso erwähnen Bamberger und Berlé das Gleiche beim Phtalon aus Methyltolylimidazol und Chinaldin[2]) während Traub[3]) angiebt, dass sich das Chinophtalon gegen Alkalien beständig erweise.

Mit Kalihydrat verrieben erfolgt zunächst Salzbildung; bei Ausführuug der Schmelze wird oberhalb 200° Spaltung unter Auftreten von Chinaldin bemerkbar. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern Wasserdampf durchgeleitet, mit welchem grosse Mengen Benzoësäure übergingen; dieselbe wurde durch Schmelzpunkt (120°) und Krystallform nachgewiesen.

Zur Constitution des Chinophtalons.

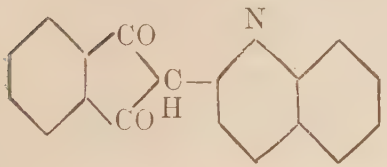
Wie schon erwähnt haben bis jetzt nur Jacobsen und Reimer die Constitutionsfrage berührt und dürfte dieselbe durch genannte Autoren was die Reaction der Methylgruppe anbetrifft, als gelöst betrachtet werden können. Das Chinophtalon ist demnach sicher kein Phtaleïn, was ausserdem daraus hervorgeht, dass es ohne Alkali schon Farbstoff ist.

Fraglich ist dagegen, an welchem Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids das Methyl des Chinaldins angreift. Es vermag entweder Carbonyl- oder

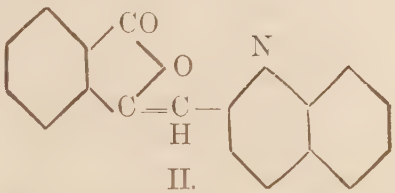
---

[1]) D. R. P. 23188, 4. November 1882.
„ 23962, 12. December 1882.
[2]) Annalen 273, 315.
[3]) B. 16, 297.

Lactonsauerstoff mit dem Methyl des Chinaldins zu reagiren entsprechend den Formeln:



I.



II.

Nach der I. Auffassung ist das Chinophtalon symetrisch constituirt und ein Derivat des Diketohydrindens von Wislicenus und Kötzle[1]), besässe also den Farbstoffcharakter eines Diketohydrindenderivates[2]) und müsste etwa aus Diketohydrinden und α-Chlorchinolin erhaltbar sein.

Das Diketohydrinden reagirt nun unter Anwendung der verschiedensten Mittel wie Chlorzink, metallischen Natriums, alkoholischen Alkalis, Natriumacetat, concentrirter Säuren etc. in den meisten Fällen nicht einfach so, dass es sich z. B. mit α-Chlorchinolin condensirt, sondern sich mit einem zweiten Molekül Diketohydrinden zu den gefärbten Bisverbindungen vereinigt; diese letzteren[3]) wurden bei dem Versuche Diketohydrinden (dargestellt nach Gabriel und Neumann)[4]) und α-Chlorchinolin (dargestellt nach Friedländer und Ostermaier)[5]) zu condensiren, stets erhalten. Der Nachweis der Kaufmann'schen Indigoanaloga der Diketohydrindenreihe[6]) wie auch des Carbostyrils liess ersehen, dass der Chinolinrest keine Neigung besitze in symetrische Stellung zu den beiden Phtalsäureanhydrid-Carbonylsauerstoffen zu treten.

[1]) Annalen 252, 72 und 246, 347; B. 21, Ref. 642.
[2]) B. 30. 1739 und 3137 Liebermann.
[3]) B. 30, 1739; Annalen 246, 347 und 252, 72.
[4]) B. 26, 952.
[5]) B. 15, 333.
[6]) B. 30, 882.

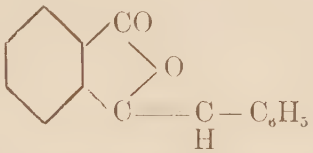
Im Weiteren müsste das Chinophtalon als Diketohydrindenderivat bei der Spaltung mit Säuren Carbostyril und Diketohydrinden oder ein Derivat desselben wie z. B. eine Bisverbindung liefern; beim Erhitzen von Chinophtalon mit concentrirter Salzsäure im Rohr durch 4 Stunden auf 250°, wurde jedoch die Anwesenheit von Chinaldin und Phtalsäure constatirt.[1])

Ebenso wie ferner Wislicenus und Kötzle[2]) mit Hydroxylamin ein Dioxim ihres Dimethyldiketohydrindens erhielten, müsste auch das Chinophtalon mit Hydroxylamin reagiren. Unter denselben Bedingungen wie Wislicenus und Kötzle arbeiteten, resultirt nun, wie ich fand, beim Chinophtalon kein Oxim und wird auch bei anders getroffenen Versuchsanordnungen unverändertes Ausgangsmaterial erhalten. Das Chinophtalon verhält sich demnach wie ein Lacton, welches nach Lach[3]) nicht mit Hydroxylamin reagirt und dürfte, was diese Reaction anbetrifft in seiner Asymetrie dem Phtalophenon und Phtalylaethyl gleichen, indem V. Meyer für ersteres auch beim Erhitzen mit Hydroxylamin auf 180° keine Oximbildung festzustellen vermochte.[4])

Nach allen im Laufe dieser Untersuchungen gemachten Beobachtungen erscheint es wahrscheinlicher, dass das Chinophtalon nach Formel II constituirt ist, demnach den Charakter einer ungesättigten Verbindung trägt. Es wäre dann analog constituirt wie: das Benzilidenchinaldin,[5]) die Phtalylessigsäure von Gabriel[6]), das Benziliden-

[1]) B 16, 1084 Jacobsen und Reimer.
[2]) Annalen 252, 72.
[3]) B. 16, 1781.
[4]) B. 17, 817.
[5]) B. 16. 2008 und 2602.
[6]) B. 17, 2521.

phtalid[1]) und Phtalaethyliden von demselben Autor,[2]) ferner wie das Condensationsproduct von p-Nitrobenzaldehyd[3]) und m-Nitrobenzaldehyd[4]) von Bulach beziehungsweise Wartanian; das Chinophtalon wäre im Weiteren ein Analogon der Phtalylmonochloressigsäure von Zinke und Cooksey,[5]) des Condensationsproductes von Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Chinaldin von Gabriel und Cohn[6]) des Propylidenphtalids von Bromberg,[7]) des Condensationsproductes von Hippursäure und Phtalsäureanhydrid von Erlenmayer jun.[8]) etc. Alle diese citirten Körper vom Typus des Benzilidenphtalids



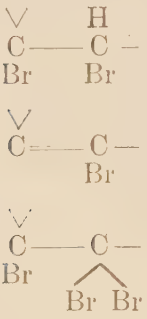
enthalten eine Doppelbindung und zeigen mithin Additionsreactionen. Es wird demnach der Constitutionsbeweis für das Chinophtalon in erster Linie zu führen sein durch Anführung von:

Additionsreactionen.

Sämmtliche unsymetrischen Condensationsproducte von Phtalsäureanhydrid und methylhaltigen Körpern enthalten eine Doppelbindung und wurde von den Darstellern obiger Verbindungen mit Erfolg meist

[1]) B. 18, 1251 und 2433, auch 20, 2863.
[2]) B. 19, 837 Fussnote.
[3]) B. 22, 285.
[4]) B. 23, 3157.
[5]) B. 23, Ref. 107 (Annalen 255, 356).
[6]) B. 24, 3230.
[7]) B. 29, 1436.
[8]) Annalen 275, 1.

ein Molekül Brom an dieselbe angelagert, und so in den meisten Fällen ein relativ beständiges Bromadditionsproduct erhalten; diese Dibromverbindungen gaben oft durch Abspaltung beziehungsweise neuerliche Aufnahme Mono- und Tribromproducte nach dem Formelschema:



Das Dibromproduct liess sich meist leicht aus siedenden Lösungsmitteln unverändert umkrystallisiren, und gab bei Behandlung mit Alkalien nicht immer ohne Weiteres den Ausgangskörper zurück. Ein diesen Körpern analoges Product also ein Δ-Dibromchinophtalon wollen Gabriel und Cohn[1]) erhalten haben, geben jedoch nur an, dass dasselbe krystallisire. Analytische Daten und nähere Beschreibung fehlen.

Trotz vielfacher Versuche gelang es nun nicht das Dibromproduct des Chinophtalons selbst zu fassen, wohl aber gelangten ein relativ beständiges Mono- und Triproduct zur Analyse.

Darstellung des Chinophtalon-Monobromproductes.

5 gr Chinophtalon wurden in 300 gr Eisessig gelöst und nach dem Erkalten eine Molekel (3,25 gr) Brom in Eisessig gelöst hinzugefügt. Zunächst findet Entfärbung der einfliessenden Bromlösung

[1]) B. 24. 3230.

statt und im Weiteren scheiden sich rothe Flocken aus, welche sich beim Schütteln zu einem harzigen Kuchen zusammenballen. Nachdem dieser beim Versuch ihn aus Alkohol umzukrystallisiren schon in der Kälte seine rothe Farbe abgibt, wurde dieses Einwirkungsproduct zunächst nicht berücksichtigt. Das Filtrat gab in Wasser gegossen eine Ausscheidung von blendend weissen Flocken, die sich rasch gelblich färbten. Sie wurden durch Waschen mit Wasser zunächst vom Eisessig befreit und nach dem Trocknen mit Aether verrieben, welcher zum Theil die gelbliche Farbe des Körpers aufnahm; lufttrocken geworden wurde das kaum gelblich gefärbte Product sofort zur Brombestimmung eingeschlossen. Es ist in Aether und Ligroïn unlöslich, löst sich jedoch leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln und beginnt sich oberhalb 150° zu zersetzen.

Analysen:

I. 0,3268 gr Substanz gaben 0,17795 gr Br. Ag.
II. 0,1698 „ „ „ 0,0885 „ „ „

Berechnet für $C_{18}H_{10}BrNO_2$: 22,72 % Br.
Gefunden I : 23,1 % „
II : 21,85 % „

Dieses unreine Monobromproduct bildet aus warmem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch langes Erwärmen zu vermeiden ist, prachtvolle hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 174°. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das obige unreine Monoproduct und ergiebt seine Analyse ebenfalls Zahlen, welche auf ein Bromatom stimmen:

Analyse:

0,2013 gr Substanz gaben 0,4503 gr CO_2
0,2013 „ „ „ 0,05474 „ H_2O
0,1702 „ „ „ 0,0903 „ BrAg

Berechnet für $C_{18}H_{10}BrNO_2$: 61,36 % C
2,84 % H
22,72 % Br
Gefunden : 61,02 % C
3,02 % H
22,57 % Br.

Dieser Körper wandelt sich sehr leicht wieder in das Chinophtalon um,[1]) so z. B. beim Stehenlassen mit 10 % Natronlauge, rascher beim gelinden Erwärmen. Die Umwandlung lässt sich besonders gut beobachten beim Behandeln mit Alkohol in der Wärme:

Beim Kochen der gelben Blättchen mit Alkohol (ca. 3 Minuten) krystallisirt beim Erkalten das Monobromproduct aus, im Filtrate jedoch fallen nach einiger Zeit die gelben verfilzten Nadeln des Chinophtalons vom Schmelzpunkte 234° aus. Dieser leichten Umwandelbarkeit des Monobromproductes nach zu urtheilen, findet die Bromirung also nicht in einem der Kerne statt.

Ein Bis-product, analog dem Bis-methylphenyldiketohydrinden von O. Blank[2]) konnte bei Behandlung des Monobromchinophtalons mit Alkohol nicht erhalten werden, ein Umstand, der wieder für die asymetrische Structur des Chinophtalons spricht.

Darstellung des Tribromchinophtalons.

Der bei Darstellung des Monobromchinophtalons als Nebenproduct entstehende Körper, welcher dunkelrothe, sich zusammenballende Flocken darstellte, wurde zum Gegenstand weiterer Untersuchung gemacht, um eventuell ein Dibromproduct zu isoliren. Der plastische Kuchen wurde nach Zugabe von Methylalkohol hart und bröcklich, gab die rothe Farbe an den Holzgeist ab und wurde schmutzig gelb. Das entstandene Product war höchst labil; beim Versuch es zu trocknen, färbte es sich spontan

[1]) Gabriel B. 17. 2527
[2]) B. 29, 2379.

roth und es trat Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach ca. einem Tage verschwand jedoch die rothe Färbung wieder und es hinterblieb gelbes Monobromproduct vom Schmelzpunkte 174°.

Wenn man jedoch dieses primär entstandene, rothe, plastische Product statt mit Holzgeist, mit Benzol anreibt, so behält es seine rothe Farbe und verliert dieselbe auch beim Kochen mit demselben nicht. Beim Erkalten fällt zuerst ein amorpher, dunkelrother Körper aus, daneben setzen sich jedoch am Gefässboden prachtvolle, orangegelbe, glitzernde, derbe Krystalle ab, welche durch Abgiessen des amorphen, rothen Productes und Waschen mit Benzol rein erhalten werden konnten.

Der Körper besitzt den Schmelzpunkt 228°, verändert sich jedoch schon weit unterhalb dieser Temperatur, indem er sich dunkelroth färbt. Er entsteht auch in besonders schöner Form als alleiniges Product bei Bromirung des Chinophtalons in Chloroformlösung und langsamem Verdunstenlassen. Durch heissen Alkohol wandelt er sich leicht über das Monobromchinophtalon in Chinophtalon um. Längeres Erhitzen mit Alkohol begünstigt also die Bromwasserstoffabspaltung aus diesen labilen Producten.

Analysen:

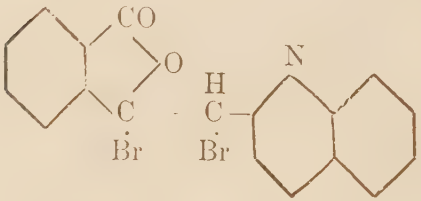
I. 0,3236 gr Substanz gaben 0,3530 gr BrAg
II. 0,1322 „ „ „ 0,1458 „ „

Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Br_3$: 46,8 % Br
Gefunden I : 46,41 % „
II : 46,92 % „

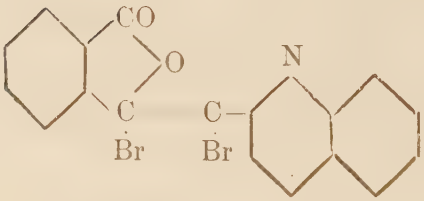
Das Chinophtalon bildet demnach ein Mono- und ein Tribromproduct, so dass ein Dibromadditionsproduct theoretisch existiren muss, jedoch nicht gefasst werden konnte. Auf die Präexistenz eines Dibromadditionsproductes darf umsomehr geschlossen werden, als das zuerst ausgefällte Bromproduct eine rein weisse Farbe besass: der

Farbstoffcharakter wurde durch die Addition von Brom aufgehoben. Diese Thatsache dürfte sich durch das ungemein bewegliche Wasserstoffatom des Chinaldinrestes erklären lassen, welches, beeinflusst durch den Phtalsäurerest mit Leichtigkeit gegen diverse einatomige Elemente oder Gruppen ersetzt zu werden vermag (siehe Salzbildung).

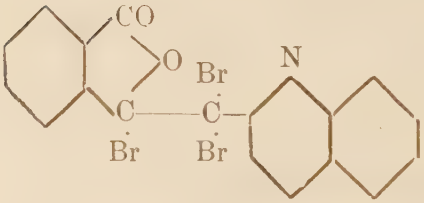
Aus einem hypothetischen Dibromchinophtalon dürfte sich daher im Momente des Entstehens Bromwasserstoff abspalten unter Bildung des Monobromkörpers, welcher unter Bildung des Tribromproductes ein weiteres Molekül Brom aufnimmt entsprechend den Formeln:



Dibromproduct;
—BrH



Monobromproduct;
$+Br_2$



Tribromproduct.

Darstellung der Chinophtalon-nitroproducte.

Gabriel und seine Schüler[1]) vermochten nicht nur Brom an die ungesättigten Alkyl- und Alphyl-

[1]) B. 18, 2436.
B. 19, 837.

phtalide anzulagern, sondern sie wiesen die Existenz einer Doppelbindung ihrer Körper auch durch Anlagerung von Nitrogruppen an dieselbe nach. So erhielten sie zum Theil Mono-, zum Theil Dinitroverbindungen und in den meisten Fällen aus letzteren durch Abspaltung einer Nitrogruppe das Monoderivat. Die Beständigkeit dieser Körper ist eine verschiedene. So erhielt z. B. Gabriel[1]) bei der Darstellung des Nitrobenzylidenphtalimidins gleich das Mono-product, und Ruhemann[2]) vermochte das Dinitroproduct seines p-Xylalphtalids überhaupt nicht zu erhalten.

Das Chinophtalon liefert ein unbeständiges Di- und ein beständiges Mononitroderivat.

Diese Körper werden im Allgemeinen erhalten durch Einleiten von Stickstoffdioxyd, oder des, aus arseniger Säure und Salpetersäure erhaltenen Gemisches von Stickoxyden in eine eisessigsauere oder benzolische Lösung beziehungsweise Suspension des betreffenden Körpers. Während Gabriel mit Stickstoffdioxyd wie mit salpetriger Säure identische Körper erhielt[3]) scheint dies beim Chinophtalon, wahrscheinlich wegen der Unbeständigkeit des Dinitroproductes nicht der Fall zu sein, sondern wurde durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd das Dinitro-, von salpetriger Säure jedoch gleich das Mononitroproduct erhalten.

Darstellung des Dinitrochinophtalons.

5 gr Chinophtalon wurden in 300 gr Eisessig gelöst und unter Eiskühlung in die Lösung Stickstoffdioxydgas, erhalten durch Calcination salpetersauren Bleis, eingeleitet. Die Lösung färbte sich bald dunkelgrün und wurde als sie gesättigt

[1]) B. 18, 2439.
[2]) B. 24, 3964.
[3]) B. 18, 2436.

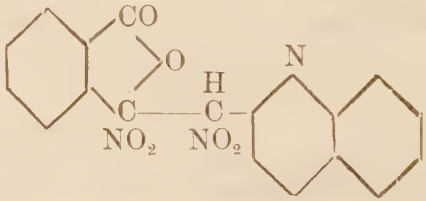
war, in Wasser gegossen. Sofort schieden sich weisse Flocken aus, die sich beim Schütteln zusammenballten und durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Essigsäure befreit wurden. Sofort nach dem Trocknen und Waschen mit Ligroïn wurde der aus reinsten Ausgangsmaterialien hergestellte Körper zur Analyse gebracht, da er beim Versuche ihn umzukrystallisiren, auch schon bei Anwendung von Aether augenscheinlich in das Mononitroproduct übergeht. Er verändert sich bei 100° und schmilzt unscharf bei 133°. Die Nähe dieses Schmelzpunktes an jenem des Mononitroproductes dürfte in der That auf eine Umwandlung des ersteren in das letztere hindeuten.

Analyse:

0,1805 gr Substanz gaben 0,3891 gr CO_2
0,1805 „ „ „ 0,0542 „ H_2O
0,1301 „ „ „ bei 23° und 726 mm 13,6 cm^3 N.

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_3O_6$: 59,1 % C
3,01 % H
11,5 % N
Gefunden : 58,8 % C
3,34 % H
11,2 % N.

Dieses Product dürfte demnach folgende Zusammensetzung besitzen:



Darstellung des Mononitroproductes.

5 gr Chinophtalon wurden in 300 gr Eisessig gelöst und in der Kälte das Gasgemisch aus arseniger

Säure und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 eingeleitet. Unter Grünfärbung der Flüssigkeit erfolgte Absorption. Das durch Eingiessen in kaltes Wasser erhaltene hellgelbliche Product wurde nach dem Waschen und Trocknen in siedendem Alkohol gelöst, wobei nach dem Erkalten das Mononitroproduct in schönen, gelben verfilzten Nadeln ausfiel (Analyse A.). Die Mutterlaugen färbten sich mit der Zeit am Rande purpurroth.

Auch auf andere Weise wurde dieses Mononitrochinophtalon rein erhalten, nämlich durch Auflösen in Aether und Fällen mit Ligroïn, so lange noch Trübung und Abscheidung von Verunreinigungen erfolgte. Beim Stehenlassen der filtrirten Flüssigkeit schieden sich derbe, zu Warzen vereinigte Krystalle ab, welche mit einer dünnen rothen Schicht überzogen waren. Durch Zerdrücken und Waschen mit nicht zu viel Aether wurden sie gelb. (Stickstoffanalyse B.).

Die Schmelzpunkte beider, durch die genannten Reinigungsprocesse gewonnenen Körper erwiesen sich als identisch, nämlich 140° ebenso ergab auch die Analyse die Identität der beiden Producte.

Analyse A:

0,1843 gr Substanz gaben 0,4584 gr CO_2
0,1843 „ „ „ 0,0555 „ H_2O
0,1603 „ „ „ bei 20° und 720 mm 12,6 cm^3 N.

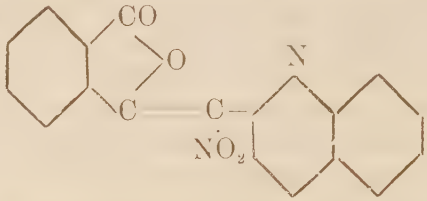
Stickstoffbestimmung B:

0,2917 gr Substanz gaben bei 20° und 716 mm 24,5 cm ^{3}N.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_4$: 67,9 % C
3,14 % H
8,80 % N

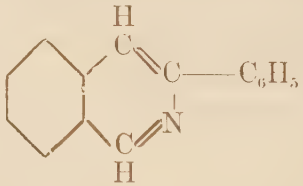
Gefunden A : 67,8 % C
3,34 % H
8,51 % N
B : 9,0 % N.

Es liegt demnach ein Mononitrochinophtalon von wahrscheinlich folgender Constitution vor:



Nachdem experimentell nachgewiesen wurde, dass beide Nitrogruppen schon durch Kochen mit verdünnten Säuren und auch Alkalien eliminirt werden und sich Chinophtalon rückbildet, hat auch bei dieser Reaction eine Substitution in den Kernen nicht stattgefunden.

Gabriel lehrte[1]) eine Synthese von Isochinolinderivaten durch Reduction der Mononitroverbindung des Benzilidenphtalids, wobei zunächt Isobenzalphtalid entsteht, welches durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in Phenylisochinolin



übergeht. Ebenso stellten Ruhemann[2]) u. A. aus den entsprechenden Verbindungen Isochinolinderivate dar. Die Lösung der Frage, ob das Mononitrochinophtalon die analoge Reaction eingehe, wurde, als nicht den Kern der Aufgabe treffend auf eine gesonderte Arbeit verschoben; eventuelles Reactionsproduct wäre das (3) Chinolinisochinolin.

Nachdem infolge der soeben erwähnten Fähigkeit des Chinophtalons Additionsreactionen zu geben,

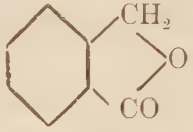
[1]) B. 18, 3470.
[2]) B. 24, 3964.

es höchst wahrscheinlich erscheint, dass ein Carbonylsauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit dem Methyl des Chinaldins reagirt, erschien es von Interesse, weitere Beweise für die asymetrische Constitution des Chinophtalons zu erbringen.

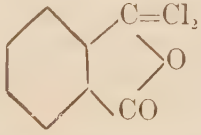
Beweise für die asymetrische Constitution des Chinophtalons aus seinen Bildungsweisen.

A. Condensation von Chinaldin mit Phtalylchlorid führt zum Chinophtalon.

Das Phtalylchlorid ist jenes Derivat der Phtalsäure, welches am Sichersten als unsymetrisch constituirt erscheint. Beweise hiefür sind: A. Baeyer[1]) erhielt Phtalid durch Reduction des Phtalylchlorids mit Jodwasserstoffsäure und erscheint, da das erstere nicht symetrisch als Dialdehyd, sondern unsymetrisch in der desmotropen Form reagirt:



das Phtalylchlorid als unsymetrisches Aldehydchlorid von der Formel:

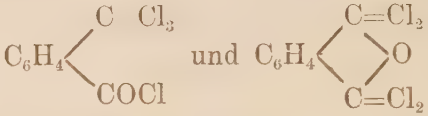


Ferner erhielt Baeyer bei der Einwirkung von Phenol auf Phtalylchlorid Phenolphtaleïn, welches er als asymetrisches Phtalidderivat erkannte.

Wislicenus[2]) erhielt aus Phtalchlorid durch Reduction ebenfalls Phtalid. E. Vongerichten[3])

[1]) B. 10, 123.
[2]) B. 17, 2178.
[3]) B. 13, 418.

erhielt aus Phtalylchlorid und Phosphorpentachlorid zwei isomere Chloride von der Zusammensetzung:



Das letztere vermag ein symetrisches Phtalylchlorid $C_6H_4\langle^{COCl}_{COCl}$ nicht zu geben.

Grabovski[1]) erhielt aus Phtalylchlorid und α-Naphtol dessen wahres Phtaleïn, Phtalsäureanhydrid gab das Phtaleïnanhydrid.

Bei Annahme seiner unsymetrischen Constitution lässt sich die Friedel-Crafft'sche Reaction einfacher erklären. Genannte Autoren erwähnen auch die Phtalophenonbildung aus Phtalylchlorid und Benzol neben etwas Anthrachinon[2]) Gräbe[3]) weist die Verschiedenheit der Äther aus phtalsauren Salzen von jenen aus Phtalylchlorid nach, und erklärt letztere als asymetrisch.

V. Meyer[4]) erhielt aus Phtalylchlorid und Zinkaethyl ein Lacton, welchem die Fähigkeit abging ein Hydrocylaminderivat zu liefern.

Gaye[5]) vermochte aus Phtalylchlorid und Alkalialkoholat Verbindungen darzustellen, welche nicht identisch waren mit den gewöhnlichen Phtalsäureestern.

Auger[6]) erhielt nur von einem asymetrischen Phtalylchlorid ableitbare Producte.

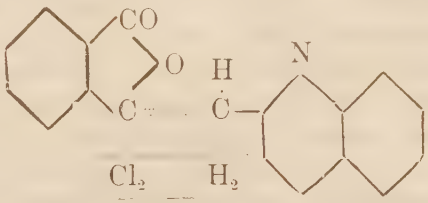
---

[1]) B. 24, 1412, dazu Notiz B. 24, 2600.
[2]) B. 17, Ref. 377 Anm. chim. et phys. (6), 1, 449.
[3]) B 16, 860.
[4]) B. 17, 817, dazu B. 16, 1781.
[5]) B. 17, 2851.
[6]) B. 21, Ref. 610.

Kuhara[1]) erhielt aus Phtalylchlorid und Ammoniak einen Körper von der Zusammensetzung des Phtalimids aber anderen Eigenschaften.

Gegenüber diesen Beweisen für die asymetrische Constitution des Phtalylchlorids, finden sich wohl Angaben in der Literatur, denen zufolge sich Reactionen desselben nach beideu Formeln erklären lassen.[2]) Es ist jedoch zu bemerken, dass es sehr auf die Qualität des verwendeten Phtalylchlorids ankommt. Bekanntlich enthält ein längere Zeit aufbewahrtes Phtalylchlorid immer Phtalsäureanhydrid in wechselnden Mengen und überzeugte ich mich, dass ein zwei Monate gestandenes Präparat nahezu vollständig in Phtalsäureanhydrid übergegangen war. Diese Beimengung nun veranlasst dann oft die Bildung isomerer Derivate. Ich verwendete daher stets frisch destillirtes Phtalylchlorid (Kahlbaum) vom Siedepunkt 275°.

Unter der Voraussetzung asymetrischer Constitution des Phtalylchlorids muss ein, unter Salzsäureaustritt entstandenes Chinaldin-Condensationsproduct asymetrische Constitution besitzen und nach folgendem Schema entstanden sein:



Um keine Gelegenheit zur Umlagerung zu geben, wurden Condensationsmittel vermieden.

---

[1]) B. 14, 1286, Americ. chem. J. 1881, 30.
dazu B. 24, 2346.

[2]) Wislicenus B. 17, Ref. 529.
Pechmann-Vanino B. 27, 1511.
R. Meyer-Jugilewitsch B. 30, 789.

Phtalylchlorid und Chinaldin reagiren ohne Verdünnungsmittel schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung miteinander, Zusatz eines Condensationsmittels wie Chlorzink und Erwärmen führen zu Schwärzung und Zersetzung des Productes.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Methode als die Beste:

20 gr Phtalylchlorid wurden in Benzol gelöst und mit 15 gr Chinaldin versetzt; die etwas warm gewordene Lösung wurde nun $5^1/_2$ Stunden unter Rückfluss am Wasserbade erhitzt. Schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, schieden sich schwammige Massen aus, welche sodann abgesaugt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es ergaben sich prachtvolle, bis zu $1^1/_2$ cm lange, drusenförmig vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 215°, welche farblos und sehr leicht wasserlöslich waren. Sie waren chlorhaltig und spalteten mit verdünnter Natronlauge schon in der Kälte Chinaldin ab; es erwies sich, dass sie salzsaures Chinaldin darstellten.

Nach Verdunsten des Benzols hinterblieb ein gelber Rückstand, welcher in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich war, und erst auf Wasserzusatz wieder ausfiel. Die so erhaltenen Flocken wurden nach dem Waschen und Trocknen aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisirt und erschienen dann in prachtvollen gelben, glitzernden Nädelchen vom Schmelzpunkt 124°. Der Körper sublimirt, indem er sich beim Erhitzen in Chinophtalon verwandelt, schon beim ganz schwachen Erwärmen mit Natronlauge wird er roth, ohne sich jedoch in ihr zu lösen, bei folgendem Uebersättigen mit Säure resultirte Chinophtalon.

Es war nun naheliegend, dass dieser Körper ein Zwischenproduct darstellte und gelang es, dieses

auch auf andere Weise zu erhalten, und mit jenem zu identificiren.

In der Folge wurde der Benzolrückstand sofort zur Entfernung des salzsauren Chinaldins in Wasser eingetragen und gekocht. Langsam trat Lösung ein und es fiel noch während des Kochens ein gelber, flockiger Körper aus, welcher nach dem Reinigen durch Schmelzpunkt, sonstige Eigenschaften und Analyse als Chinophtalon erkannt wurde. Ein ungelöst gebliebener Rückstand wurde nicht näher untersucht. Die Ausbeute ist nur eine gute, wenn ein grosser Chinaldinüberschuss genommen wird, nachdem dem Componentengemische durch Bildung des salzsauren Chinaldins der grösste Theil der Base entzogen wird und Abstumpfung der gebildeten Säure wegen Gefahr eventueller Umlagerung des Phtalylchlorids nicht geboten erscheint.

Analyse:

0,2316 gr Substanz gaben 0,6738 gr CO_2
0,2316 „ „ „ 0,0898 „ HO
0,2788 „ „ „ bei 25°, 725 mm
13,2 cm ^3N

Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$: 79,12 % C
4,02 % H
5,12 % N

Gefunden: 79,3 % C
4,30 % H
5,03 % N

B. Chinaldin und Phtalsäureanhydrid vereinigen sich in gelinder Wärme ohne Condensationsmittel, ohne Wasseraustritt zu einem Additions-(Aldol-)product, welches leicht in Chinophtalon übergeht.

Eine Molekel Phtalsäureanhydrid und etwas mehr als $^1/_2$ Molekel Chinaldin (wegen der Bildung von phtalsaurem Chinaldin) wurden vorsichtig unter stetem Umschwenken auf freier Flamme erhitzt; bei

ca. 150° wurde die gelbgefärbte Lösung plötzlich roth und wurde nun nur noch wenige Minuten weiter erhitzt, ohne jedoch 160° zu überschreiten, weil bei ca. 190° Wasser austritt und Chinophtalon entsteht, wie schon eingangs bei der Darstellung des Chinophtalons erwähnt wurde.

Die ganze Reaction ist in 5 bis 8 Minuten vollendet und wird kein Wasseraustritt bemerkbar. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch die krystallinisch erstarrte rothe Schmelze geht zunächst verschwindend wenig Chinaldin über, bei weiterem Einleiten jedoch kommen neue Chinaldinmengen, höchstwahrscheinlich durch Zerlegung des als Nebenproduct gebildeten phtalsauren Chinaldins entstehend, und beginnen sich zugleich im Kolben gelbe Flocken auszuscheiden, deren Masse sich zusehends vermehrt und welche nach dem Absaugen reines Chinophtalon darstellen.

Dieses hat sich demnach aus einem Zwischenproduct vermittels des Wasserdampfes erst gebildet, vollkommen analog wie bei der Phtalylchloridcondensation das siedende Wasser die Chinophtalonbildung herbeigeführt hatte. Zahlreiche Versuche ergaben folgenden Weg um dieses Zwischenproduct zu fassen: Nachdem die Rothfärbung der Schmelze eingetreten, wird nicht Wasserdampf durchgeleitet, sondern dieselbe mit wenigen Cubikcentimetern Alkohol verrieben, wobei ein krystallinisches Product ungelöst bleibt. Dieses stellt nach dem Absaugen einen schwach gelb gefärbten Körper (A) dar, während das Filtrat eine rubinrothe Flüssigkeit bildet (B).

A wurde in Aether gelöst; beim theilweisen Verdunsten schieden sich büschelförmig vereinigte, derbe, farblose Prismen aus vom unscharfen Schmelzpunkt 51° bis 62°. Dieser Körper wird schon durch kalte Soda unter Abscheidung von Chinaldin zerlegt. Entzieht man dieser Lösung

durch Aether das Chinaldin, säuert an, und äthert abermals aus, so erhält man Phtalsäure. Mit wasserentziehenden Mitteln wie z. B. Chlorzink erhitzt entsteht kein Chinophtalon. Die naheliegende Annahme, dass phtalsaures Chinaldin vorliege, wurde weiter durch die Analysen bestätigt. Es krystallisirt mit $2^1/_2$ Molekeln Krystallwasser und kann auch durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Componenten erhalten werden Eine directe Wasserbestimmung war des niedrigen Schmelzpunktes wegen nicht ausführbar.

Analysen:

I. 0,22905 gr Substanz gaben 0,53975 gr CO_2
0,22905 „ „ „ 0,12095 „ H_2O
0,1963 „ „ „ bei 21°, 713 mm
8 cm^3 N

II. 0,1814 gr Substanz gaben 0,4283 gr CO_2
0,1814 „ „ „ 0,0876 „ H_2O
0,2010 „ „ „ bei 20°, 720 mm
7,2 cm^3 N

Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_3 + 2^1/_2$ Wasser:
64,25 % C
5,35 % H
4,16 % N

Gefunden:

I.	II.
64,26 % C	64,38 % C
5,86 % H	5,36 % H
4,35 % N	3,78 % N.

Das alkoholische Filtrat des phtalsauren Chinaldins (B) hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols ein nicht krystallisirendes rothes Oel. Es wurde daher abermals mit Alkohol aufgenommen und die warme Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis bei gelindem Weitererwärmen die Trübung eben noch verschwand und auf diese Weise nach dem Erkalten gelbe Flocken erhalten, welche nach dem

Trocknen aus hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt wurden.

Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Körpers, welcher in schönen, gelben, glitzernden derben Nadeln krystallisirt, beträgt 124° und es gleicht dieses Product auch im Verhalten vollständig jenem, welches gelegentlich der Condensation mit Phtalylchlorid erhalten wurde. Es unterscheidet sich, abgesehen vom Wassergehalt, fundamental vom phtalsauren Chinaldin, indem es: mit kalter, oder schwach warmer Alkalilauge, ohne darin löslich zu sein sofort das rothe Salz des Chinophtalons giebt, welches durch Uebersättigen mit Säure in Chinophtalon übergeht, und indem es, selbst äusserst labil, durch verschiedene Behandlung wie: Erhitzen mit Chlorzink, Eintragen in concentrirte Schwefelsäure, Kochen mit Wasser etc., Chinophtalon gibt. Beim Ueberschreiten seines Schmelzpunktes 124° tritt Dunkelfärbung und Erstarren ein und schmilzt der neue Körper nun bei 234° dem Schmelzpunkt des Chinophtalons.

I. Zwischenproduct aus Phtalylchlorid und Chinaldin.

Analyse:

0,1805 gr Substanz gaben 0,4931 gr CO_2
0,1805 „ „ „ 0,0748 „ H_2O
0,1722 „ „ „ bei 22° und 716 mm 7,6 cm³ N

II. Zwischenproduct aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin.

Analyse:

0,2033 gr Substanz gaben 0,5516 gr CO_2
0,2033 „ „ „ 0,0863 „ H_2O
0,1952 „ „ „ bei 23°, 723 mm 8,8 cm³ N

Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_3$: 74,22 % C
4,46 % H
4,81 % N

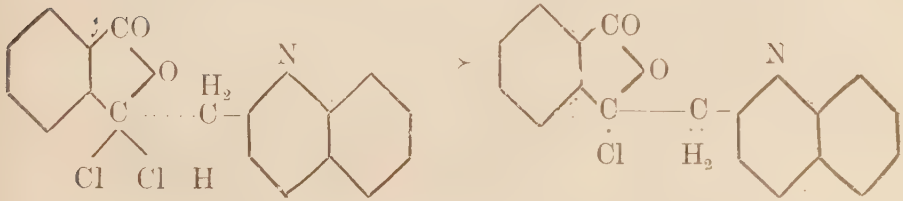
Gefunden:

I.	II.
74,5 % C	73,99 % C
4,6 % H	4,71 % H
4,70 % N	4,82 % N.

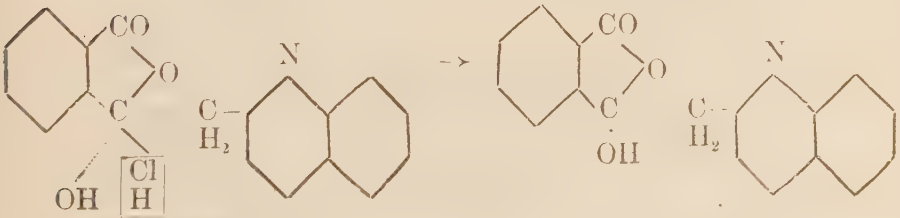
Den Analysen zufolge liegt den beiden Körpern eine Verbindung zu Grunde, welche aus den Componenten ohne Wasseraustritt entsteht. Die enorm leichte Ueberführbarkeit des Productes in das Chinophtalon, wie auch die Bildungsweise dürften der Annahme Berechtigung verleihen, dass eine Verbindung vorliege, welche nach der Aldolcondensation entstanden ist. Analoga einer solchen in der Aldehydreihe liegen vor in dem Chloralchinaldin von v. Miller und Spady[1]), wie auch in jenem aus p-nitrobenzaldehyd und Chinaldin durch Bulach[2]) erhaltenem Condensationsproducte und in den Alkinen von Ladenburg.

Man kann sich die Bildung des Zwischenproductes bei der Condensation von Phtalylchlorid und Chinaldin folgendermassen vorstellen:

I. II.

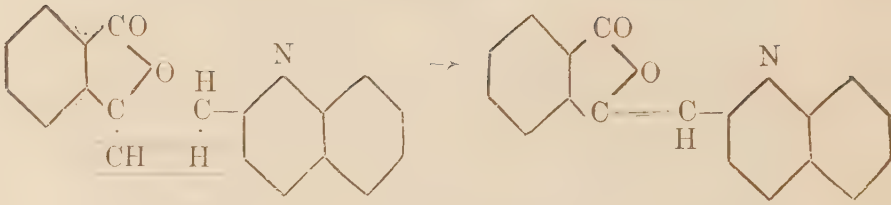


III. IV.

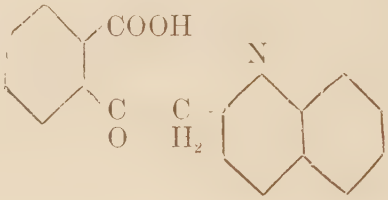


[1]) B. 18, 3402.
[2]) B. 22, 285 dazu B. 20, 2047.

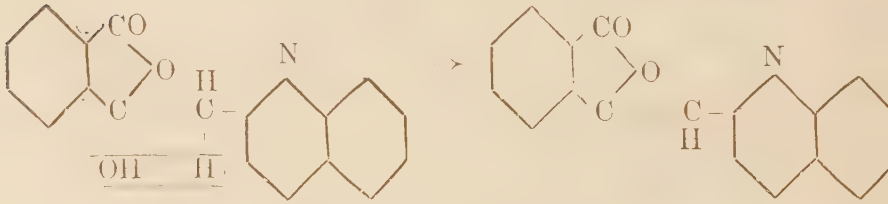
V. VI.



Dementsprechend dürfte auch beim Phtalsäureanhydrid-Chinaldin Zwischenproduct keine Säure entstehen wie etwa:



nachdem der Körper gegen Alkalien zwar unbeständig, jedoch nicht darin löslich ist, sondern es ist höchst wahrscheinlich, dass auch hier eine aldolartige Condensation stattfindet:



Die Bildung eines derartigen Aldolproductes lässt sich also auf einfache Weise nur durch Annahme der unsymetrischen Chinophtalon-Constitution erklären, da im entgegengesetzten Falle obige Säure entstehen, oder eine Wanderung des Chinaldinrestes an Stelle des Lactonsauerstoffatomes angenommen werden müsste.

C. Das von Nencki[1]) erhaltene, unsymetrische, daher phtalonartige Condensationsproduct aus o-Phtalaldehydsäure und Chinaldin lässt sich durch Oxydation in das Chinophtalon überführen.

Zur Darstellung des Nencki'schen Mono- und Diphtalidylchinaldins wurde zunächst nach der Vorschrift von C. Gräbe und F. Trümpy[2]) die o-Phtalaldehydsäure hergestellt. Es gelang nie die in besagter Vorschrift erhaltenen Ausbeuten ebenfalls zu bekommen und erschien es vortheilhaft nach Reduction der Phtalonsäure mittelst Natriumbisulfid zunächst „anzusäuern" wie die Vorschrift angibt, sodann jedoch die sauere Flüssigkeit abzugiessen, da sie Phtalsäure enthält und den hinterbleibenden Rückstand in Schwefelsäure zu lösen, worauf nach dem Ausaethern ca. 15 % o-Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 96° erhalten wurden. Die Condensation der so erhaltenen o-Phtalaldehydsäure mit Chinaldin wurde nach Vorschrift durch 8stündiges Erhitzen der Componenten mit etwas Chlorzink auf dem Wasserbach ausgeführt und sodann der Schmelze mittelst kalter verdünnter Salzsäure das Monophtalidylchinaldin entzogen, welches auf Sodazusatz aus der salzsauren Lösung ausfiel. Das Diphtalidylchinaldin blieb in der Salzsäure ungelöst und wurden beide Producte nach Angabe gereinigt. Die Ausbeute betrug 10 % an Mono- und 60 % an Diproduct.

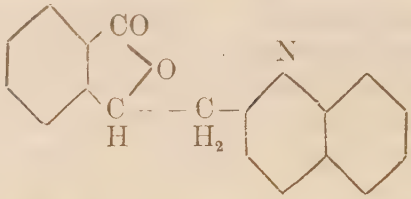
Identificirt wurde das Monophtalidylchinaldin durch den Schmelzpunkt 104° und eine Stickstoffanalyse.

0,1910 gr Substanz gaben bei 20° und 720 mm 9 cm³ N = 5,10 % während die Theorie 5,09 % N verlangt.

---

[1]) B. 29, 187.
[2]) B. 31, 369.

Dieses Product, welchem Nencki die Formel:



gab, entsteht aus den Componenten unter Wasseraustritt, wobei wie es scheint die o-Phtalaldehydsäure nach der Oxyphtalidform reagirt, ebenso wie auch für die Opiansäure angegeben wird[1]). Nach den Versuchen Liebermanns[2]) und Allendorfs[3]) reagiren o-Aldehydsäuren entweder als wahre Aldehyde, indem sie Semicarbazone oder in der Oxyphtalidform, indem sie mit Basen Anhydroproducte geben. So condensirte Liebermann Phtalaldehyd- wie auch Opiansäure mit Tetrahydrochinaldin. Ferner stellte Glogauer[4]) fest, dass Aldehydsäuren auf primäre Amine nach beiden Formen, auf secundäre jedoch wie auch auf s-Naphtylamin nach der Oxyphtalidform reagiren.

Es konnte nun entweder das Chinophtalon durch Reduction in Monophtalidylchinaldin übergeführt werden, oder besser umgekehrt, da das Chinophtalon sich als der Reduction sehr schwer zugänglich erwies.[5]) durch Oxydation letzteres in das Chinophtalon.

Oxydation des Monophtalidylchinaldins.

Die Anwendung der meisten gebräuchlichen Oxydationsmittel schlug fehl oder ging zu weit wie z. B. Kaliumpermanganat in sauerer oder alkalischer

[1]) B. 29, 174. [2]) B. 19, 2288 und 765. [3]) B. 24, 2346. [4]) B. 29, 2036.

[5]) Sämmtliche Reductionsversuche in alkalischer Lösung scheitern an der Beständigkeit der zunächst gebildeten Alkalisalze gegen Reduction. Zinkstaub in eine Lösung von Chinophtalon in Eisessig und 50 % Schwefelsäure eingetragen und zum Kochen erhitzt reducirt zu einem amorphen, schwer reinigbaren nicht näher untersuchtem Producte. Sehr schwer reinigbar sind auch die Jodwasserstoff-Reductionsproducte.

Lösung, Kaliumpersulfat, Chromsäure in Eisessig unterchlorigsaures Natron, Wasserstoffsuperoxyd etc. Ein günstiges Resultat wurde auf Grund folgender Ueberlegung erzielt:

Nachdem durch die Bromirung des Chinophtalons erwiesen worden war, dass bei dieser Operation die Kerne intact bleiben und nur die zwischen beiden befindliche Kohlenstoffbrücke leicht Brom aufnimmt und dasselbe auch wieder zum Theil oder ganz als Bromwasserstoff abgibt, war der Weg zur Oxydation des Monophtalidylchinaldins zum Chinophtalon gegeben.

Besagter Körper wurde in Benzol gelöst, überschüssiges Brom in Benzol hinzugefügt und nun im Wasserbade das Benzol abgedunstet. Schon während dieser Operation schieden sich farblose Blättchen aus, von welchen nach vollständiger Vertreibung des Benzols ein Theil zur Analyse gereinigt wurde u. z. durch Verreiben mit Aether, wobei ein fast ungefärbtes Product vom Schmelzpunkt 108° zurückblieb.

Analyse:

0,3501 gr Bromprod. gaben 0,3072 gr Br Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{12}NO_2Br_2$: 36,77 % Br

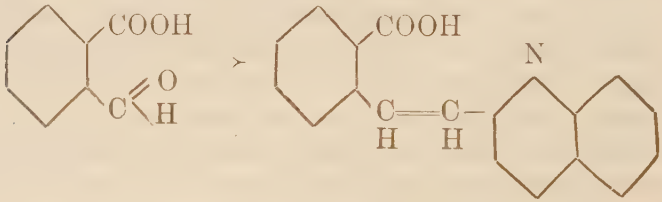
Gefunden: 37,33 % „

Die Differenz von $^1/_2$ % erklärt sich durch die mangelhafte Reinigung dieses Dibromproductes. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelt es sich nämlich in ein anderes Product, welches bei 140° schmilzt und kleine glitzernde Krystalle von vollkommener Farblosigkeit darstellt. Substanzmangel verhinderte die weitere Untersuchung dieses muthmasslichen Monobromproductes.

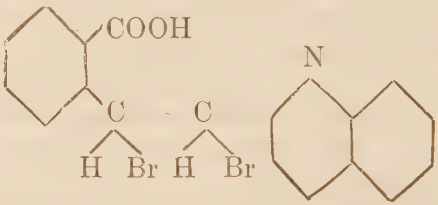
Das trockene Dibromid wurde nun im Kölbchen bis zum Schmelzen erhitzt, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entwichen und dieses Erhitzen vorsichtig bis zur Beendigung dieser Entwicklung fortgesetzt. Der Rückstand wurde mit kalter

concentrirter Schwefelsäure verrieben; beim Eingiessen in Wasser schieden sich sofort die für das Chinophtalon charakteristischen gelben Flocken aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig, sodann aus Alkohol wurde der Körper durch den Schmelzpunkt 234° Krystallform etc. als Chinophtalon charakterisirt.

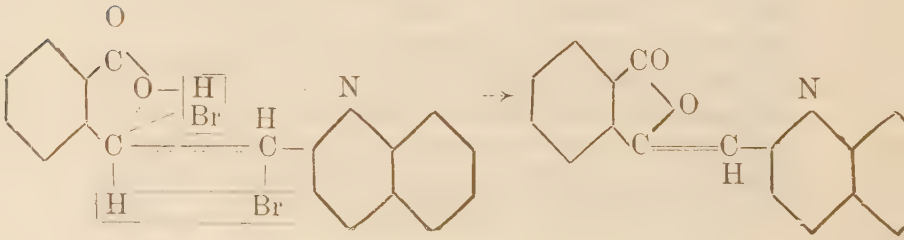
Der Umstand, dass bei der Bromirung des Monophtalidylchinaldins kein Bromwasserstoff entweicht und sich ein Diadditionsproduct bildet dürfte es wahrscheinlicher erscheinen lassen, dass die o-Phtalaldelydsäure mit Chinaldin in ihrer wahren Form als Aldelydsäure reagirt nämlich:



Es ist leicht einzusehen, dass dieser Körper Brom addirt:



Beim Erhitzen spaltet dieses Product 2 Molekeln Bromwasserstoffsäure ab und anhydrificirt sich zu Chinophtalon:



Auch das bei der Darstellung des Monophtalidylchinaldins erhaltene Diphtalidylchinaldin, ein symetrisches Derivat der o-Phtalaldehydsäure liefert auf dieselbe Weise behandelt ebenfalls das asymetrische Chinophtalon.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass Phtalsäurediäthylester mit Chinaldin ebenfalls unter Bildung von Chinophtalon reagirt. Dieses Resultat bildet weder einen Beweis für, noch gegen die unsymetrische Form des Chinophtalons, nachdem wie Gräbe[1]) nachwiess, der Ester nach tautomeren Formen reagirt. Die Reaction vollzieht sich ganz analog der von Liebermann und seinen Schülern ausgearbeiteten Condensation von Benzolcarbonsäureestern mit Essigester.[2])

10 gr Phtalsäurediaethylester vom Siedepunkt 288° wurden mit 7 gr Chinaldin und 2,3 gr drahtförmigem, metallischem Natrium versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Natriums erhitzt, was in beiläufig 6 Stunden der Fall war. Sodann wurde durch die dunkelrothe Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. Es ging unveränderter Ester und Chinaldin über, während im Kolben ein erdbrauner Körper hinterblieb, der beim Reinigen Chinophtalon vom Schmelzpunkte 234° ergab. Die Ausbeute an Rohproduct war nahezu theoretisch.

Die hohe Wahrscheinlichkeit, welche auf Grund eben besprochener Reactionen und Bildungsweisen vorlag, dass das Chinophtalon unsymetrisch constituirt sei, erfuhr eine letzte Bestätigung durch Ausführung von Umlagerungsversuchen des Chinophtalons in ein symetrisches Product. Solche Umlagerungen von Phtalidderivaten in solche des α, γ-Diketohydrindens wurden von

[1]) B. 16, 860 dazu Annalen 142, 344.
[2]) B. 31, 2085.

Gabriel und seinen Schülern[1]) stets mit Erfolg angewendet.

5 gr Chinophtalon wurden in einem Becherglase mit einem Ueberschuss von methylalkoholischer Natriumlösung versetzt und dasselbe im Autoclaven von einer bis 5 Stunden im Weiteren auch einen ganzen Tag auf 200° erhitzt. Nach dem Oeffnen zeigte sich stets das Natriumsalz des Chinophtalons, welches schon beim Behandeln mit Wasser unter Rückbildung des Chinophtalons zerlegt wurde. Es kamen auch Aethyl- und Amylalkoholat zur Anwendung, wobei unter den wechselndsten Bedingungen gearbeitet, dennoch nie ein anderes Resultat erzielt wurde. Die Festigkeit der Chinophtalon-Molekel erscheint demnach so gross im Vergleich mit jener seines hypothetischen, symetrischen Isomeren, dass eine Umlagerung nicht stattfindet.

Durch diese Reactionen und Bildungsweisen dürfte der Nachweis der unsymetrischen Constitution des Chinophtalons erbracht sein: Es ist demnach ein Phtalidderivat und dürfte daher besser: **Chinophtalid** zu benennen sein.

[1]) B. 26, 951; 2478; 2576; 2647.

Anhang.

Der Constitutionsbeweis der nun folgenden, sich vom Chinophtalon ableitenden Körper wird auf Grund der unsymetrischen Constitution desselben zu führen versucht werden; es müssen daher zunächst Versuche zur Beschreibung gelangen, welche darthun sollen, inwieweit die Reactionsfähigkeit der beiden in der Chinophtalonmolekel noch verfügbaren Sauerstoffatome, durch den schon eingetretenen Chinaldinrest beeinflusst sei.

Es wurde daher versucht vom Chinophtalon zu erhalten:

1. ein normales Phenylhydrazon.[1])

Im Wasserbade reagiren Chinophtalon und Phenylhydrazin gar nicht miteinander. Ein dunkelviolettes, beim Reinigen nicht ganz beständiges Product wird erst nach längerem Kochen der Componenten erhalten. Da dasselbe allem Anscheine nach ein complicirteres Derivat des Chinophtalons darstellt[2]) und es sich in vorliegendem Falle nur um Gewinnung von Vergleichsdaten in Bezug auf die beiden Phtaline handelte, gelangte es nicht zur näheren Untersuchung.

---

[1]) Hölte, Journ. f. prakt. Ch. 35, 296.
[2]) Wislicenus B. 20, 401.

Es wurden erhalten:

2. ein Ammoniakderivat.

Es sei hier vorgreifend erwähnt, dass ein solches durch Einschliessen von Chinophtalon mit alkoholischem Ammoniak und langes Erhitzen auf hohe Temperatur resultirt, welches sich vom Chinophtalon durch Ersatz eines Sauerstoffatomes gegen die Imidgruppe ableitet. Es wird im II. Theile im Zusammenhang mit einem aus Phtalimid resultirendem Chinophtalin besprochen werden.

3. ein Anilderivat.

5 gr Chinophtalon wurden mit 20 gr Anilin versetzt und in einem mit Steigrohr versehenem Kölbchen 3 Stunden im Sieden erhalten. Es zeigte sich, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte, und das Chinophtalon unverändert geblieben war. Es wurde nun 1 gr Chlorzink hinzugefügt und noch eine Stunde weiter gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich bald roth, es wurde Wasseraustritt bemerkbar und zeigte die nun zäher werdende Schmelze eine immer dunklere Färbung. Sie wurde nun mit wenig salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen, wobei dunkle braunrothe Klümpchen ungelöst blieben. Nachdem eine ausgewaschene Probe derselben keinen Aschegehalt mehr erkennen liess, wurde filtrirt und das gewaschene, getrocknete, körnige Product aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Derselbe Körper wird einfacher auf folgende Weise erhalten, da obige Darstellungsweis den Nachtheil hat, dass das Product je nach Temperatur und Chlorzinkzusatz durch das Auskochen mit verdünnter Salzsäure schmierig wird und durch Verseifung zum grössten Theil in Chinophtalon übergeht:

Moleculare Mengen Chinophtalon und Anilin wurden in 200 gr Schwefelkohlenstoff eingetragen

und nach Zusatz von 10 gr „frisch sublimirtem Aluminiumchlorid“ $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluss am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann abgegossen, die Masse mit Wasser versetzt und Wasserdampf durchgeleitet, um den Rest des Schwefelkohlenstoffs zu entfernen und die Aluminiumverbindungen zu zerstören. Es hinterblieb ein rother Körper in der salzsauren Flüssigkeit, welcher abgesaugt, gewaschen und getrocknet aus Alkohol dieselben prachtvollen, rothen zu einer papierartigen Masse verhitzten Nädelchen gab wie der nach der ersten Darstellungsmethode erhaltene. Zur Analyse wurde er noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und besass dann den Schmelzpunkt 232 °.

Analyse:

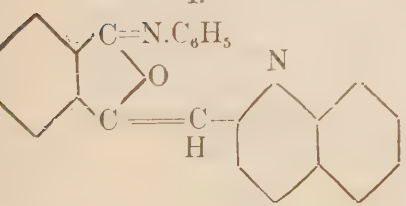
0,1185 gr Substanz gaben 0,3593 gr CO_2
0,1185 „ „ „ 0,0504 „ H_2O
0,1032 „ „ „ bei 22 °, 725 mm 7,6 cm^3 N

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2O$: 82,75 % C
4,59 % H
8,04 % N

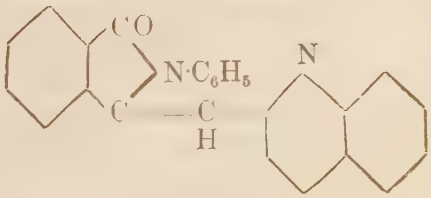
Gefunden: 82,69 % C
4,72 % H
7,94 % N

Das so entstandene Condensationsproduct ist demnach aus einer Molekel Chinophtalon und einer Molekel Anilin unter Wasseraustritt entstanden und dürfte demnach nach einer der beiden Formeln constituirt sein:

I.

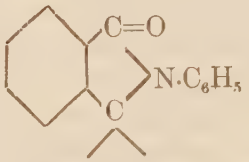


II.



Die Formel I dürfte aus folgenden Gründen die Richtige sein:

1. Das von O. Fischer und E. Hepp[1]) dargestellte Anilderivat des Fluoresceïns, ebenso diejenigen des Phenolphtaleïns, Orcinphtaleïns, Galleïns haben nach genannten Forschern folgende Constitution:



Dieselben sind sämmtlich farblos, während das Anilchinophtalon prachtvoll roth gefärbt ist.

2. Diese eben genannten ungefärbten Anilphtaleïne sind sämmtlich durch ihre grosse Beständigkeit gegen verseifende Agentien ausgezeichnet, aus welchem Grunde ihnen auch die symetrische Structur zuerkannt wurde. So ist z. B. langes Kochen mit Alkohol und 40 % Schwefelsäure nöthig, um Verseifung herbeizuführen, das Phtalophenonanilid bleibt sogar bei achtstündigem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° unverändert und wird nur beim Erhitzen mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure in 2 Stunden gespalten. Das Anilchinophtalon jedoch wird durch kalte concentrirte Schwefelsäure leicht verseift, ebenso durch warme 20 % Alkalilauge, indem nach dem Uebersättigen mit Salzsäure das gebildete rothe Salz des Chinophtalons sich in Chinophtalon rückverwandelt. Mit concentrirter Salzsäure liefert das Anilchinophtalon zunächst ein schwer lösliches salzsaures Salz; bei längerem Kochen geht dieses in Lösung und es fällt Chinophtalon, welches nach der Reinigung durch Schmelzpunkt etc. als solches erkannt wurde.

[1]) B. 26, 2236 dazu B. 13, 419 und B. 10, 1450.

3. Phtalanil, dessen symetrische Constitution kaum mehr bezweifelt wird, und welches durch eine ganz besondere Resistenz gegen verseifende Agentien ausgezeichnet ist[1]) müsste, wenn das Anilchinophtalon nach Formel II constituirt wäre, durch Condensation mit Chinaldin in dieses übergehen. Die ausgedehntesten Versuche ergaben jedoch, dass eine Condensation der beiden Körper überhaupt nicht stattfindet.[2])

Die Anilinverbindung des Chinophtalons erscheint demnach als eine wahre Anilverbindung, eine complicirte Schiff'sche Base, daher ihre relativ leichte Verseifbarkeit.

---

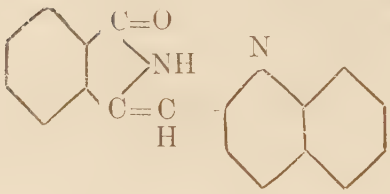
[1]) und [2]) Literatur und Näheres im II. Theil.

II.

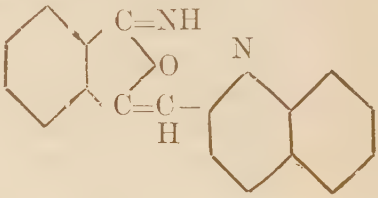
Ueber die beiden Chinophtaline.

Einleitung.

Vom Chinophtalon kann man sich durch Austausch von Sauerstoff gegen die Imidgruppe zwei Verbindungen abgeleitet denken, je nachdem ob der Lacton- oder der Carbonylsauerstoff reagirt. Es resultiren so die beiden Chinophtaline.[1])



I.



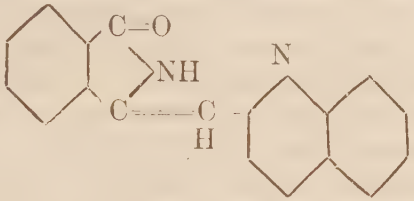
II.

Nur an wenigen Stellen der Literatur befinden sich kurze Bemerkungen über die Existenz dieser Körper. So geben Jacobsen und Reimer[2]) an, dass Phtalimid und Chinaldin condensirbar seien, und dass ferner aus Chinophtalon und alkoholischem Ammoniak ein rother, in verdünnten Mineralsäuren löslicher Körper entstehe, dessen wasserlösliche

[1]) Diese Bezeichnung hat nichts gemein mit den Phtalinen. Letztere sind nach Baeyer ungefärbte Carbonsäuren der Phtaleïne und als Lenkoverbindungen dieser den Lenkaurinenen vergleichbar. Die sogenannten Chinophtaline — der Name stammt von Jacobsen und Reimer — sind gefärbte Basen und stehen in keiner Beziehung zu dem Farbstoff: Chinophtalon. Es dürfte sich daher empfehlen, sie als: Imidchinophtalide anzusprechen.

[2]) D. R. P. 23962 und 23188 im Jahre 1882.

Salze grün fluoresciren. Sie vermuthen, dass diesem Körper die Constitution zukomme:



Ebenso findet sich bei Gabriel und Cohn[1]) nur eine Bemerkung über diesen Gegenstand. Schmelzpunkte, sonstige Eigenschaften und analytische Daten fehlen in beiden Fällen.

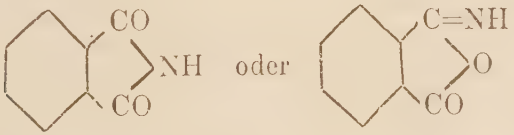
Es gelang mir, beide Körper zu erhalten und ihre Constitution unabhängig von den wechselnden Anschauungen über die Constitution des Phtalimids und Phtalanils aufzuklären, indem ich nur die unsymetrische Constitution des Chinophtalons voraussetzte.

Chinophtalin I.

[aus Phtalimid.]

Es dürfte angezeigt erscheinen, vor Besprechung dieses Körpers eine kurze Uebersicht über die Literatur des Phtalimids vorauszuschicken.

Es ist bekanntlich zur Zeit immer noch nicht unwiderleglich festgestellt, ob dem Phtalimid die Constitution:



[1]) B. 24, 3230. Journ. f. prakt. Chemie 1867, 343.

zukommt. Abgesehen von jenen Reactionen, welche sich ebensowohl durch die asymetrische wie auch durch die symetrische Form erklären lassen, wie z. B.: die Bildung von Phtalylhydroxylamin von L. Cohn,[1]) des Phtalmesidyls von Eisenberg,[2]) jene des Phtalimids aus o-Cyanbenzoësäure beziehungsweise Phtalaminsäure von Sandmeyer,[3]) wie auch aus Phtalsäure mit Rhodankalium,[4]) ferner die Bildung von Imidophenolphtaleïn von Errera und Gasparini[5]) etc. sind, wie man wohl sagen darf, mehr Beweise für, als gegen die symetrische Form des Phtalimids vorhanden.

a) Reactionen, welche für die unsymetrische Form sprechen:

Durch Reduction des Phtalimids erhielt Gräbe[6]) das Phtalimidin, welches eine Nitrosoverbindung liefert, die ihrerseits mit Alkali in Phtalid übergeht.

Er erhielt ferner[7]) aus Thiophtalsäureanhydrid und Ammoniak Phtalimid, eine Reaction, welche Autor selbst für unsicher erklärt.

Aus Phtalimid und Hydrazin erhielt v. Rothenburg[8]) n-Amidophtalimid, welches isomer ist mit Phtalylhydrazid; Succinimid reagirte nicht, weshalb er letzteres symetrisch, das Phtalimid jedoch unsymetrisch constituirt auffasst.

Oft wird ohne weitere Beweise die asymetrische Form angenommen.

---

[1]) B. 14, 259.
[2]) B. 15, 1017.
[3]) B. 18, 1499.
[4]) B. 14, 1286.
[5]) B. 27, Ref. 267 [Gazz. chim. 24, 70].
[6]) B. 17, 2599.
[7]) B. 17, 1175.
[8]) B. 27, 691.

b) Reactionen, welche die symetrische Form wahrscheinlich machen:

Ladenburg[1]) erhielt aus Phtalsäureanhydrid, ein dem Gerhardt-Laurent'schen Phenylphtalimid analoges Product. Hessert[2]) stellte aus Phtalid und Anilin Anilphtalid dar: $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\rangle N\cdot C_6H_5$, welches oxydirt Phtalanil lieferte, dieses ist demnach symetrisch. Kuhara[3]) erhielt aus Phtalylchlorid und wässrigem Ammoniak einen Körper von der Zusammensetzung des Phtalimids jedoch vom Schmelzpunkt 192° gegen 226° des gewöhnlichen Phtalimids und auch sonst anderen Eigenschaften. Dem entgegen steht die Auffassung dieses Körpers als o-cyanbenzoësäure durch Allendorf[4]) u. A. Gabriel[5]) nimmt in den Imidoderivaten des Benzilidenphtalids symetrische Stellung der Imidgruppe an.

Müller[6]) erhielt aus o-cyanbenzoësäureester und Hydroxylamin Phtalimidoxim, welches oxydirt in ein nothwendigerweise symetrisches Phtalimid überging.

Bamberger[7]) reducirte Phtalimid mit Natrium und Amylalkohol [früher ausgeführte Reductionen des Phtalimids[8]] und erhielt, wenn auch in geringer Menge Dihydroisoindol $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\rangle NH$, welches durch Gabriel und Pinkus[9]) auch aus dem

---

[1]) B. 9, 1524.
[2]) B. 11, 239.
[3]) B. 14, 1286 [Americ. chem. j. 1881, 30].
[4]) B. 24, 2346.
[5]) B. 18, 2435.
[6]) B. 19, 1498.
[7]) B. 21, 1388.
[8]) B. 13, 1658 und 3478.
[9]) B. 26, 2210.

Tetrachlorxylol mit Hydrazin über das Phtalazin erhalten wurde.

Scholtz[1]) stellte aus o-Xylylenbromid und Anilin ein phenylirtes Dihydroisoindol dar. Eigene Versuche, welche ausgeführt wurden, um durch Oxydation dieses nach Vorschrift dargestellten Körpers zum Phtalanil. oder besser, durch Reduction des Phtalanils zu obigem Körper zu gelangen, hatten noch nicht den gewünschten Erfolg.

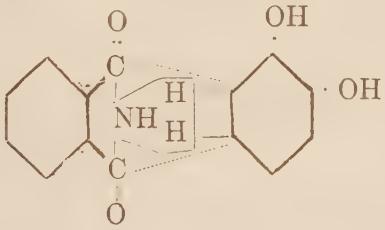
Hoogewerf und von Dorp[2]) stellten aus Phtalalkaminsäuren und Acetylchlorid Isoimide der Phtalsäure dar, welche von den bekannten verschieden und ihrer Bildung nach unsymetrisch waren.

Schliesslich spricht die in jüngster Zeit[3]) durch Gabriel sicher gestellte Constitution des Phtalimidins wie auch die Darstellung der Alkylphtalimide durch Sachs[4]) für die symetrische Constitution des Phtalimids.

Ein weiterer Beweis für letztere Anschauung dürfte in der Thatsache liegen, dass es mir gelang durch Condensation von Phtalimid und Brenzcatechin zum Alizarin und Hystazarin zu gelangen. Mit Phtalsäureanhydrid wurde diese Reaction schon ausgeführt.[5]) Die Componenten wurden mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und das Gemisch durch $4^1/_2$ Stunden auf 150° erwärmt. Das beim Weiterarbeiten nach Vorschrift erhaltene Gemenge von Alizarin und Hystazarin wurde ebenfalls nach dieser auf Grund der Unlöslichkeit des Hystazarins in Benzol getrennt. Beim Verdunsten des Benzols hinterblieb das Alizarin, identificirt durch Schmelzpunkt 289°, ferner durch seine Farbreactionen mit

[1]) B. 31, 414.
[2]) B. 27, Ref. 737.
[3]) B. 31, 2732.
[4]) B. 31, 1223.
[5]) B. 21, 2501.

concentrirter Schwefelsäure [dunkelroth], Alkalien [ebenso] und durch die Bildung der blauen Kalk- und Barytsalze. Der aus Aceton umkrystallisirte Benzolrückstand stellte reines Hystazarin dar vom Schmelzpunkt über 270°. Es löste sich in Alkalien mit kornblumblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Eine Bildung dieser beiden Körper lässt sich nun am Ungezwungensten bei Annahme symetrischer Constitution des Phtalimids erklären:



Analog dürfte sich auch die Bildung des Hystazarins vollziehen.

Darstellung und Eigenschaften des Chinophtalins I.

Zum Unterschied vom Phtalsäureanhydrid, vermögen Phtalimid und Chinaldin ohne Condensationsmittel nicht mit einander zu reagiren. Nach dreistündigem Erhitzen der Componenten zum Sieden des Chinaldins war nahezu alles Phtalimid unverändert rückerhaltbar. Dieses Verhalten lässt sich bei Annahme symetrischer Constitution des Phtalimids besser erklären, als durch die Annahme unsymetrischer Form. In der Folge wurden daher, wie es bei der anfänglichen Darstellung des Chinophtalons geschehen war, je 100 gr Phtalimid und Chinaldin mit 100 gr frisch geschmolzenem Chlorzink 5 bis 6 Stunden im Oelbade auf 180° bis 200° erhitzt. Die Schmelze färbte sich bald grünstichig gelb und dunkelte später nicht wesentlich nach. Es trat Wasser aus, jedoch kein Ammoniak. Die

Schmelze wurde in 100° warmer concentrirter Schwefelsäure gelöst und die schwach gelbgrün fluorescirende Lösung in Wasser gegossen. Sofort schieden sich in grosser Menge citronengelbe, amorphe Flocken aus. Entsprechend den basischeren Eigenschaften des entstandenen Körpers stellen diese Flocken nicht wie beim Chinophtalon die freie Base dar, sondern ein schwefelsaures Salz, welches ziemlich stabil ist. Zur Analyse wurde es durch Lösen in Eisessig gereinigt und hatte dann den Schmelzpunkt 275 bis 280°.

Analyse:

0,2044 gr Substanz gaben 0,4348 gr CO_2
0,2044 „ „ „ 0,0732 „ H_2O
0,1923 „ „ „ 0,1156 „ $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_5S$: 58,37 % C
3,78 % H
8,64 % S

Gefunden: 58,01 % C
3,97 % H
8,31 % S

Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wurde die freie Base abgeschieden, sodann zuerst aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so ein rein gelbes Product, bestehend aus derben Krystallen vom Schmelzpunkt 209 bis 210°. Dieselben zeigen oft dunkelgrüne Oberflächenfarbe, sind jedoch auch manchmal rubinroth und verleihen ihnen diese Färbungen einen ganz geänderten Habitus. Ebenso werden manchmal auch feine metallisch grüne Nadeln erhalten, welche an die Krystallform des Chinophtalons erinnern, doch sind alle diese Producte identisch wie die mikroskopische Beobachtung und die physikalischen Constanten ergaben.

Ebenso wie das Chinophtalin I unter geeigneten Bedingungen in der Krystallform dem Chinophtalon ähnelt, gelang es auch, unter eigenartigen Umständen das Chinophtalon in bis zu linsengrossen derben Krystallen zu erhalten, welche jenen des Chinophtalins I bei langsamem Auskrystallisiren aus Alkohol vollkommen glichen:

Gelegentlich der Darstellung des Chinophtalins II, wobei Chinophtalon einem Druck von bis zu 38 Atmosphären bei 200° ausgesetzt wird, fanden sich beim Oeffnen des Autoclaven die besagten derben Krystalle vor, die sich unter dem Mikroskop als parallel verwachsene goldgelbe Nädelchen darstellten. Sie bestanden aus reinem Chinophtalon vom Schmelzpunkte 234°.

Das Chinophtalin I ist in kochendem Eisessig und Chloroform leicht löslich, jedoch nur in 135 Theilen siedenden Alkohols, aus welchem es jedoch am schönsten krystallisirt. Es ist ferner ziemlich leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn und zum Unterschied vom Chinophtalon auch in siedendem Amylalkohol. Saueren Lösungsmitteln ertheilt es eine geringe, nicht saueren intensive, prachtvolle gelbgrüne [Choroform], oder rothgrüne [Benzol] Fluorescenz. Es sublimirt wie das Chinophtalon.

Analyse:

0,1365 gr Substanz gaben 0,3987 gr CO_2
0,1365 gr „ „ 0,0574 gr H_2O
0,1456 gr „ „ bei 20°, 726 mm
13,6 cm^3 N

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$: 79,42 % C
4,41 % H
10,29 % N

Gefunden: 79,66 % C
4,66 % H
10,20 % N.

Es ist vollkommen beständig gegen kalte und heisse verdünnte Alkalilaugen, ebenso gegen kochende verdünnte Salpetersäure, mit welcher es anscheinend ein Salz liefert. Das salzsauere Salz und das Pikrat sind wie das schwefelsauere Salz amorphe gelbe Körper.

Entsprechend seiner Zusammensetzung als Säureimid giebt das Chinophtalin I ein Silbersalz wie das Phtalimid.[1])

1 gr Chinophtalin I wurde in viel heissem Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von einigen Tropfen Ammoniak in der Siedehitze mit einer concentrirten wässrigen Silbernitratlösung versetzt. Sofort erfolgte Abscheidung eines dottergelben Niederschlages des Silbersalzes. Es krystallisirt wie die meisten derartigen Silberverbindungen ohne Wasser; sein Silbergehalt wurde durch Wägung des nach dem Veraschen zurückbleibenden metallischen Silbers bestimmt.

0,20495 gr Silbersalz gaben 0,05815 gr Ag

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_2OAg$: 28,4 % Ag

Gefunden: 28,3 % Ag.

Das Chinophtalin I scheint nicht mit Phenylhydrazin zu reagiren, nachdem auch bei längerem Kochen der Componenten nach Entfernung des Phenylhydrazinüberschusses mit Essigsäure unverändertes Chinophtalin I zurückgenommen wurde.

Ebenso liefert es kein Acylderivat.

Nach 4stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Chlorzinkzusatz fiel bei Wasserzusatz unverändertes Chinophtalin aus.

Die Base wurde ferner in Pyridin gelöst, welchem sie dunkelgrüne Fluorescenz verleiht, und nach Zusatz der berechneten Menge Benzoylchlorid kurze Zeit erwärmt. Nach ca. 2 Tagen hatte sich am Boden eine Krystallkruste von unverändertem Chinophtalin angesetzt.

[1]) Landsberg. Annalen 215, 200.

Additionsreactionen.

1. Bromproducte.

Das Chinophtalin I liefert analog dem Chinophtalon ein Mono- und ein Tribromproduct; ein Dibromadditionsproduct konnte auch hier nicht gefasst werden. Es scheinen demnach die primären Producte der Einwirkung von Brom auf die Chinophtalone sehr unbeständig zu sein.

Die Darstellung dieser Körper erfolgte völlig conform jener der Phtalonbromproducte: Die mit Brom in Eisessig versetzte, eisessigsauere Phtalinlösung schied orangegelbe Flocken aus, welche nach dem Filtriren, Waschen mit Aether und Trocknen sofort zur Analyse eingeschlossen wurden. Der unbeständige Körper beginnt bei 90° Blasen zu werfen, schmilzt jedoch erst bei 107°.

0,3963 gr Substanz gaben 0,4305 gr Br Ag

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_2OBr_3$: 46,9% Br

Gefunden: 46,2% Br.

Das Filtrat von diesem Tribromproduct gab in Wasser gegossen eine Abscheidung schneeweisser Flocken, genau wie diess beim Chinophtalon der Fall gewesen war. Dieser Körper ist zum Unterschied von seinem Analogon beim Chinophtalon in Aether ebenso wie in anderen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt den unscharfen Schmelzpunkt zwischen 56° und 59°. Auch er liefert beim Versuch ihn aus Alkohol umzukrystallisiren zunächst fast farblose, verfilzte Nädelchen, um sodann beim längeren Kochen in das Chinophtalin I überzugehen. Rascher erfolgt diese Umwandlung beim Stehenlassen oder Erwärmen mit Alkalien.

Er wurde durch wiederholtes Lösen in Eisessig oder Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Analyse:

0,1369 gr Substanz gaben 0,0724 gr Br Ag

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_2OBr$: 22,79 % Br

Gefunden: 22,49 % Br

Es liegt demnach ein Monobrom-Chinophtalin I vor.

2. Einwirkung von salpetriger Säure.

Das Chinophtalin I erscheint, obwohl Derivat eines Säureïmids basischer als das Chinophtalon und es herrscht daher die Neigung zur Salzbildung in so hohem Grade vor, dass beim Einleiten von Stickstoffdioxyd oder salpetriger Säure in die Chloroform-, Benzol- oder Eisessiglösung desselben sich sofort gelbe, amorphe Flocken eines Salzes ausschieden, welche sich auch bei weiterem Einleiten nicht veränderten. Abgesaugt stellten sie einen eigelben, wie schon erwähnt amorphen Körper dar vom Schmelzpunkt 155 °. Beim Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge verwandelt er sich in Chinophtalin I. Ebenso erfolgt diese Umwandlung unter sichtbarer Abspaltung von salpetriger Säure beim Versuch ihn aus Eisessig oder Alkohol umzukrystallisiren.

Die Stickstoffbestimmung des aus reinsten Ausgangsmaterialien hergestellten Productes bestätigte die Vermutung, dass ein salpetrigsaures Salz vorliege: .

0,1980 gr Substanz gaben bei 22 °, 723 mm 12,2 cm^3 N

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3O_3$: 13,16 % N

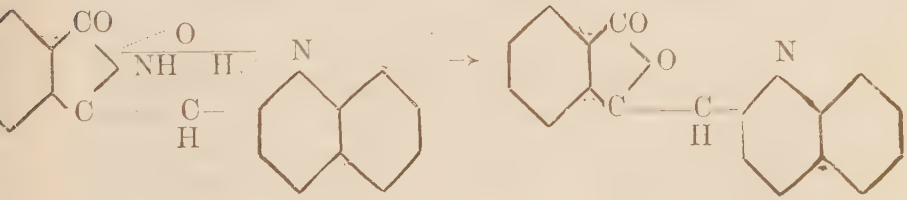
Gefunden: 13,26 % N

Beim Verdunsten des Benzolfiltrates oder beim Eingiessen des Eisessigfiltrates in Wasser, Alkalisiren, Ausaethern der klaren Flüssigkeit und Verdunsten des Aethers hinterblieb in beiden Fällen eine äusserst geringe Menge eines nicht erstarrenden, pfefferartig riechenden Oeles.

Ueberführung des Chinophtalins I in Chinophtalon.

1 gr Chinophtalin I wurde mit concentrirter Salzsäure in Ueberschuss versetzt und das Gemisch 4 Stunden im Rohr auf 170 bis 180° erhitzt. Die blutrothe, mit Flocken durchsetzte Lösung wurde über Glaswolle filtrirt; die Flocken wurden mit Wasser gewaschen, wobei sie gelb wurden und sich nach dem Trocknen und Reinigen als Chinophtalon vom Schmelzpunkte 234° erwiesen. In den Filtraten konnte die Anwesenheit von Ammonsalz festgestellt werden.

Diese Umwandlung erfolgt auch mit alkoholischer Salzsäure unter Druck; einfaches Kochen mit concentrirter Salzsäure führte jedoch nicht zum Ziel.



Darstellung und Eigenschaften des Chinophtalins II.

Chinophtalon wurde nach der Vorschrift von Jacobsen und Reimer[1]) mit alkoholischem Ammoniak in Glasröhren 40 Stunden auf 200° erhitzt; in der Folge wurde jedoch wegen des häufigen Springens derselben im Autoclaven gearbeitet, doch konnte auch in diesem Falle höchstens durch 2 Stunden ein Maximaldruck von 38 Atmosphären erzielt werden, welcher rasch abnahm und schliesslich bis zur Beendigung der Reaction auf 10 Atmosphären erhalten werden konnte. Die so erhaltene feurig rothe Masse wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht um den gebildeten

[1]) D. R. P. 23962 vom 12. December 1882.

basischen Körper vom unveränderten Chinophtalon zu trennen und die salzsauere Lösung heiss mit Ammoniak versetzt, worauf der gesuchte Körper in voluminösen, amorphen, rothen Flocken ausfiel. Die Ausbeute an Rohmaterial beträgt im besten Falle 12 % des angewandten Chinophtalons.

Ausgewaschen und getrocknet wurde er aus Alkohol, in welchem er äusserst schwer löslich ist umkrystallisirt und besass so den Schmelzpunkt 305 °. Der Körper stellte in reinem Zustande rothe, glitzernde Prismen oder Blättchen vor, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Aceton etc. sehr schwer, in Ligroïn unlöslich sind. In Eisessig löst sich der Körper am leichtesten auf, jedoch unter Salzbildung. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheiden sich gelbe Flocken aus; beim Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak fällt wieder die rothe Base. Ebenso bildet das Product mit kalter concentrirter Schwefelsäure, ebenso mit Salzsäure die entsprechenden krystallisirenden Salze, mit grösster Leichtigkeit. es ist also viel basischer als das Chinophtalin I mit welchem es den Analysenzahlen zufolge isomer ist.

Analyse:

0,1331 gr Substanz gaben 0,3882 gr CO_2
0,1331 „ „ „ 0,0548 „ H_2O
0,1278 „ „ „ bei 22 °, 727 mm 11,8 cm^3 N

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$: 79,42 % C
4,41 % H
10,2 % N

Gefunden: 79,52 % C
4,57 % H
10,0 % N.

Die äusserst geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen erlaubten nur die Darstellung

und Analyse eines Monobromproductes, Phenylhydrazons, Platindoppelsalzes und Anilderivates auszuführen.

Chinophtalin II Monobromproduct.

Die Darstellung desselben vollzog sich völlig analog jenen des Chinophtalons und Chinophtalins I durch Vereinigung der eisessigsaueren Chinophtalin II- beziehungsweise Bromlösungen, und Eingiessen des von rothen Flocken abfiltrirten Eisessigs in Wasser. Die abgeschiedenen weissen Flocken wurden nach dem Trocknen mit Aether gewaschen und stellten ein amorphes weisses Pulver dar, welches bei 50° zu sintern begann und bei 100° geschmolzen war.

0,1101 gr Substanz gaben 0,0603 gr BrAg

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_2OBr$: 22,79 % Br

Gefunden: 23,3 % „

Chinophtalin II und Phenylhydrazin.

Während Chinophtalin I bei langem Kochen mit Phenylhydrazin gar kein Einwirkungsproduct gibt, Chinophtalon ebenfalls erst in der Siedehitze nach längerer Zeit mit demselben reagirt, ist die Reaction beim Chinophtalin II schon nach $^1/_2$ Stunde beendet und vollzieht sich bei niederer Temperatur unter starker Ammoniakentwicklung.

Zur Darstellung des Körpers wurde 1 gr Chinophtalin II mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt und das Gemenge $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Sofort begann starke Ammoniakentwicklung, die Masse röthete sich und wurde zäher. Nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins und Trocknen des ausgewaschenen Rückstandes wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt, in feinen, zu einer papierartigen Masse verfilzten, granatrothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

Analyse:

0,1624 gr Substanz gaben bei 19° und 726 mm.
17,3 cm^3 N

Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3O$: 11,57 % N
Gefunden: 11,68 % N.

Die in eben angeführter Reaction hervortretende leichte Eliminirbarkeit der Imidgruppe des Chinophtalins II wird in später zu besprechenden Reactionen weitere Beispiele erfahren.

Platindoppelsalz des Chinophtalins II.

Durch Verreiben des Chinophtalins II mit ca. 20 % Salzsäure und gelindes Erwärmen wurde zunächst eine Lösung des salzsauren Salzes hergestellt und dieselbe nach dem Filtriren mit Platinchlorid versetzt bis keine Ausfällung mehr erfolgte. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, welcher durch Auflösen in der Hitze unter Hinzufügung von Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 278° erhalten wurde. Ausgewaschen und getrocknet ergab eine Platinbestimmung folgende Werthe:

0,1916 gr Platinat gaben nach dem Glühen
0,0392 gr Platin.

Berechnet für $[C_{18}H_{12}N_2O]_2.2HCl.PtCl_4$: 20,6 % Pt
Gefunden: 20,4 % „

Aus der Proportion:

$20{,}4 : 79{,}6 = 198 : x$ folgt:

$x = 772$

$772 - [3Cl_2 + H_2] = 557$

das Molekulargewicht des Chinophtalins II ist demnach 278
was sehr angenähert dem theoretischen Werthe von 272
entspricht.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege war der Schwerlöslichkeit der Base wegen nicht ausführbar.

Die Ueberführung des Chinophtalins II in Chinophtalon vollzieht sich leichter, als jene des Chinophtalins I in die Stammsubstanz; eine Ueberführung der beiden Phtaline ineinander gelang jedoch nicht.

Ueberführung des Chinophtalins II in das Chinophtalon.

Während wie schon erwähnt das Chinophtalin I nur durch Erhitzen mit Säuren unter Druck theilweise in Chinophtalon übergeht, genügt es, das Chinophtalin II nur mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure zu erhitzen um zu demselben Resultate zu gelangen. Ebenso geht das Chinophtalin II durch 4stündiges Erhitzen mit einer Auflösung von metallischem Natrium in Methylalkohol im Wasserbade in Chinophtalon über, während Chinophtalin I unter denselben Bedingungen vollständig unverändert bleibt. Beim Erhitzen mit Methylalkoholat unter Druck zeigten sich analoge Verhältnisse: Nach 4stündigem Erhitzen auf 200 ° war Chinophtalin II vollständig in Chinophtalon verwandelt, während in der anderen Röhre neben sehr viel unverändertem Chinophtalin I sich etwas Chinophtalon und als Spaltungsproduct Phtalsäure ebenfalls in sehr geringer Menge befanden.

Die Versuche, die beiden Chinophtaline in einander überzuführen, gelangen, wie nicht unerwartet war, nicht. Keines der beiden Chinophtaline reagirt mehr mit Ammoniak; sogar beim Erhitzen derselben mit bei 0 ° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen durch

40 Stunden auf 200° waren die Substanzen unverändert geblieben.

Ebenso waren alle anderen Versuche in dieser Richtung erfolglos und konnte nur constatirt werden, dass die meisten Agentien, welche das Chinophtalin I unverändert lassen, das Chinophtalin II entweder in Ammonsalz und Chinophtalon oder gleich weiter in Phtalsäure, Ammoniak und Chinaldin spalten.

Der Unterschied beider Chinophtaline zeigt sich besonders deutlich in ihrem Verhalten:

1. bei der Kalischmelze,
2. bei den Versuchen, sie mit Anilin zu condensiren.

1. Kalischmelze.

a) **Chinophtalin I** wurde mit Kalihydrat verrieben und das Gemenge erhitzt.

Beim Schmelzen trat: „sofort starker Chinaldingeruch auf.“ Es wurde noch kurze Zeit durch vorsichtiges Weitererhitzen das Kalihydrat eben geschmolzen erhalten und nun die Schmelze mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieben die farblosen Nadeln des Phtalimids, welche nach dem Reinigen durch den Schmelzpunkt 226° identificirt wurden.

Es fand also Spaltung in die Componenten statt. Erst bei stärkerem Erhitzen trat Ammoniak auf, indem nun auch das Phtalimid zerstört wurde.

b) **Chinophtalin II** dagegen gab, bei analoger Behandlung mit Kalihydrat: „sofort starken Ammoniakgeruch“; nach einigem Weitererhitzen wurde die Schmelze in Wasser gelöst, wobei sofort gelbe Flocken ausfielen, die nach dem Reinigen Chinophtalon vom Schmelzpunkt 234° ergaben. Erst bei hohem Erhitzen trat unter Spaltung der Molekel Chinaldin auf.

2. Versuche, die beiden Chinophtaline mit Anilin zu condensiren.

a) Chinophtalin I.

Chinophtalin I und Anilin können ohne Condensationsmittel stundenlang gekocht werden, ohne dass irgend eine Aenderung eintritt. Bei Chlorzinkzusatz jedoch findet Ammoniakabspaltung statt und es bildet sich der Hauptsache nach: Phtalanil.

Die Versuche wurden unter den wechselndsten Bedingungen angestellt:

3 gr Chinophtalin I wurden in einem Kölbchen mit überschüssigem Anilin [10 gr] versetzt und frisch geschmolzenes Chlorzink hinzugefügt. Schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, wird die Masse eigelb [jedenfalls eine Chorzinkdoppelverbindung] und es beginnt langsam Ammoniak auszutreten. Bei weiterem Erhitzen färbt sich die Schmelze roth und behält diese Farbe auch durch 4stündiges Erhitzen bei, nach welcher Zeit auch die Ammoniakentwicklung beendigt ist. Das unveränderte Anilin wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und der braune, bröckliche Rückstand mit kalter verdünnter Salzsäure verrieben, um eine eventuelle Chorzinkdoppelverbindung zu zerstören; andererseits wurde Erwärmen vermieden, um keine Verseifung herbeizuführen. Die Salzsäure färbte sich roth und nach Ammoniakzusatz fielen aus ihr rothe Flocken in so geringer Menge aus, dass, wenn diese auch ein Condensationsproduct darstellten, eine Reinigung des, zudem noch aschehaltigen Körpers unmöglich war. Das alkalische Filtrat dieser Flocken gab mit Wasserdampf erhebliche Mengen Chinaldin. Der in Salzsäure unlöslich gebliebene Rückstand erwiess sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als Phtalanil vom Schmelzpunkt 206°.

Bei nur ein- bis zweistündiger Dauer der Condensation bestand die Hauptmenge des entstandenen

Productes aus unverändertem Chinophtalin I. Andere Condensationsmittel führten ebenfalls nicht zum Ziel.

Es war nun naheliegend bei dem Versagen sämmtlicher Versuche zu einem Anilchinophtalin I zu gelangen umgekehrt statt Chinophtalin I und Anilin, Phtalanil und Chinaldin in Reaction zu bringen. Auch diese Versuche scheiterten sämmtlich, es wurde zwar fast stets Färbung des Gemischtes constatirt, ein Condensationsproduct war jedoch nie zu fassen, da es sich stets in verschwindend geringer Menge bildete; fast alles Phtalanil wurde unverändert zurückerhalten.

Ganz anders verhält sich:

b. Chinophtalin II.

Schon bei gelinden Erwärmen eines Gemisches von 1 gr Chinophtalin II und 5 gr Anilin „ohne Condensationsmittel“ trat sofort starker Ammoniakgeruch auf, die Schmelze röthete sich und nachdem noch $^1/_2$ Stunde weiter gekocht worden war, erstarrte die Masse sehr rasch krystallinisch. Das unveränderte Anilin wurde mit Wasserdampf übergetrieben und der rothbraune Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich rothe Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 232° besassen und in sämmtlichen Eigenschaften dem auf Seite 42 des I. Theiles erhaltenenen Anilchinophtalon glichen.

Analyse:

0,1105 gr Substanz gaben bei 21° und 726 mm: 8,1 cm^3 N.

Berechnet für $C_{24}H_{17}N_2O$: 8,04 % N

Gefunden: 7,96 % N.

Chinophtalon und Chinophtalin II liefern demnach ein und dasselbe Anilderivat.

Constitution der beiden Chinophtaline.

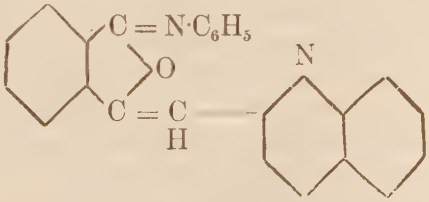
Aus den Bildungsweisen und Reactionen des Chinophtalins I und des Chinophtalins II ergiebt sich Folgendes:

1. Beide Verbindungen sind wegen der Fähigkeit Additionsreactionen einzugehen, beziehungsweise zufolge ihrer Bildung und ihrer Umwandlungen wahre Abkömmlinge des Chinophtalons.

2) Sie sind stellungsisomere Verbindungen und zwar ist ihre Isomerie bedingt durch die verschiedene Stellung der Imidgruppe in beiden Molekeln.

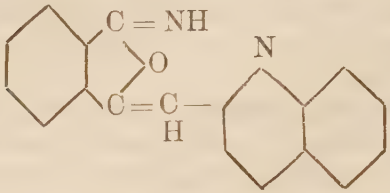
3) Das Chinophtalin I, welches durch Condensation von Phtalimid mit Chinaldin und Chlorzink entsteht ist schwerer in Chinophtalon überführbar als das Chinophtalin II, welches aus Letzterem durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht. Im Chinophtalin I ist also die Imidgruppe fester gebunden als im Chinophtalin II.

4) Die Imidgruppe des Chinophtalins II muss sich ausserhalb des Lactonringes befinden, da dasselbe mit Anilin ohne Condensationsmittel unter Ammoniakaustritt ein Anilderivat liefert, welches identisch ist mit dem Anilderivat des Chinophtalons und dessen Constitution, wie im I. Theile dargethan wurde infolge seiner Reactionen und wegen der Unfähigkeit des Phtalanils mit Chinaldin zu reagiren, sicher die Folgende ist:

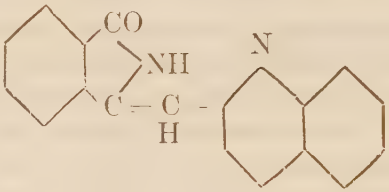


In analoger Weise reagirt das Chinophtalin II auch mit Phenylhydrazin und spaltet überhaupt ausserordentlich leicht Ammoniak ab.

Das Chinophtalin II hat demnach die Formel:



und daher kann das ihm isomere Chinophtalin I nur die Formel haben:



Aus der Existenz der beiden Chinophtaline ergiebt sich zugleich die Unwahrscheinlichkeit jener eines „symetrischen Chinophtalons", da ein solches nicht zwei isomere Chinophtaline einfacher Zusammensetzung zu liefern im Stande wäre.

Aus den gewonnenen Resultaten ergeben sich schliesslich Folgerungen für die Constitution des Phtalimids und des Phtalanils:

Das Phtalimid kann nur symetrisch sein, weil aus ihm das Chinophtalin I entsteht, dessen Imidgruppe sich nicht durch Anilin und Phenylhydrazin substituiren lässt und deshalb im Gegensatze zu derjenigen des Chinophtalins II im Lactonring sich befinden muss. Ein Derivat des asymetrischen Phtalimids von Kuhara ist dagegen das Chinophtalin II, welches unter Ammoniak- und nicht unter Wasseraustritt mit Anilin etc. reagirt.

Das Phtalanil ist symetrisch, weil es bei der Condensation des Chinophtalins I mit Anilin unter Ammoniak- und Chinaldinabspaltung entsteht. Das

Phtalon des asymetrischen Phtalanils dagegen, nämlich des Condensationsproductes, welches ich aus Chinophtalon und Anilin erhielt, beweist durch sein Verhalten gegen verseifende Agentien, dass das unsymetrische Phtalanil kaum beständig sein dürfte.

Durch die vorliegende Arbeit ist demnach nicht nur die unsymetrische Constitution des Chinophtalons bewiesen worden und die Constitution der beiden Chinophtaline aufgeklärt, sondern es konnten auch auf Grund dieser Erfahrungen neue Beweise für die symetrische Constitution des Phtalimids und Phtalanils erbracht werden.

III.

Anhang.

Condensation von Succinimid und Chinaldin.

Molekulare Mengen der Componenten wurden mit Chlorzink durch 7 bis 8 Stunden im Oelbade auf ca. 150° erhitzt. Die siegellackrothe Schmelze wurde durch Wasserdampf vom überschüssigem Chinaldin befreit, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und das so erhaltene gelbe Pulver zur Entfernung des Zinks in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich nach einiger Zeit zunächst das schwefelsaure Salz ab, aus dessen heisser wässriger Lösung mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt wurde.

Diese stellt aus Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt federförmig vereinigte Blättchen, aus Benzol wetzsteinartige, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 128° dar, welche violetten Oberflächenschimmer und oft auch, nach den Bedingungen verschieden gefärbte Schichtenüberzüge zeigen. Der Körper fluorescirt in indifferenten Lösungsmitteln intensiv, in saueren Lösungen kaum. Gegen Alkalilauge ist er beständig, beim Erhitzen für sich sublimirt er zum Theil, zersetzt sich jedoch gegen 220°.

Wie diese allgemeinen Eigenschaften ersehen lassen, ähneln einander Chinophtalin I und dieses Succinimidchinaldin fast vollständig und lässt auch

die Analyse ersehen, dass Körper vollständig analoger Zusammensetzung vorliegen.

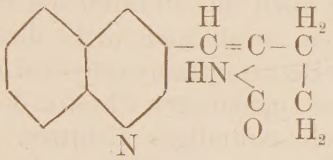
Analyse.

0,21225 gr Substanz gaben 0,5821 gr CO_2
0,21225 „ „ „ 0,1047 „ H_2O
0,1228 „ „ „ bei 20°, 721,5 mm 14 cm^3 N

Für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
75,00 % C	74,86 % C
5,53 % H	5,35 % H
12,50 % N	12,37 % N

Die Base dürfte demnach bei Annahme der fast sicher symetrischen Constitution des Succinimids[1]) die Zusammensetzung besitzen:



Salzsaures Salz.

Darstellung: durch Verreiben der Base mit kalter verdünnter Salzsäure und sodann gelindes Erwärmen. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 240°.

0,1582 gr Substanz gaben 0,867 gr. AgCl

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2OCl$: 13,6 % Cl
Gefunden: 13,5 % Cl.

---

[1]) Annalen 215, 183,
„ 162, 166,
Journal für prakt. Ch. 23, 153 dazu:
B. 15, 883,
B. 27, 691,
B. 24, 3230,
B. 18, 2864,
B. 13, 877 u. s. w.

Platindoppelsalz.

Darstellung: durch Lösen des salzsauren Salzes in salzsäurehaltigem Wasser und Zusatz von Platinchlorid. Gelbe Prismen vom Veränderungspunkt 215 °.

0,2690 gr Substanz gaben 0,0600 gr Platin.

Berechnet für $[C_{14}H_{12}N_2O]_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$: 22,6 % Pt

Gefunden: 22,3 % „

Schwefelsaures Salz.

Darstellung analog wie jene des salzsauren Salzes. Dottergelbe, sternförmig vereinigte mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt 218 °.

0,4738 gr Substanz gaben 0,34095 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2SO_5$: 9,96 % S

Gefunden: 9,88 % S.

Es gelang auch das Phtalon der Bernsteinsäurereihe zu erhalten, wenn auch nicht direct durch Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Chinaldin, so doch aus dem zugehörigen Phtalin, dem Succinimidchinaldin durch 4stündiges Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100 °. Die klare Lösung gab nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit essigsaurem Natron eine Ausscheidung gelber, krystallinischer Flocken. Aus Alkohol umkrystallisirt stellten sie prachtvolle, gelbe warzenförmig gruppirte Nadeln dar vom Schmelzpunkt 108 °.

Analyse.

0,1918 gr Substanz gaben 0,5266 gr CO_2

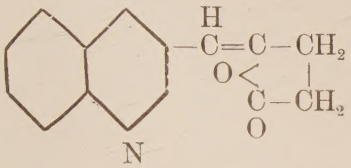
0,1918 „ „ „ 0,0883 „ H_2O

0,2073 „ „ „ bei 22,5 °, 721,5 mm 12 cm^3 N

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$: 74,66 % C
4,91 % H
6,19 % N

Gefunden: 74,88 % C
5,12 % H
6,22 % N.

Der Analogie nach dürfte dem Körper demnach die Zusammensetzung zukommen:



Auch Diphensäureanhydrid und Diphenimid liefern mit Chinaldin condensirt, Analoga des Chinophtalons und Chinophtalins.

Vorliegende Arbeit wurde von der chem. techn. Abtheilung des Kgl. bayr. Polytechnikums in München durch Herrn Prof. Dr. Schultz als Preisaufgabe gestellt und laut Beschluss des Abtheilungs-Collegiums vom 15. December 1899 eines I. Preises für würdig befunden. Die Ausführung der Arbeit wurde mir von wailand Herrn Prof. Dr. W. von Miller übertragen und erfolgte unter Leitung des Privatdocenten Herrn Dr. Alexander Eibner; es sei mir gestattet, genanntem Herrn meinen herzlichsten Dank für seine gütige, thatkräftige Unterstützung auszusprechen.

Der Verfasser.